

1901.

N 5.

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GRÜN, L. W. GILBERT, J. C. FÖHNDORFF, G. UND R. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 5. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 310. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSERBONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.*

(Ausgegeben am 4. Mai 1901.)

Inhalt.

	Seite
1. W. Jaeger und St. Lindeck. Untersuchungen über Normal- elemente, insbesondere über das Weston'sche Cadmiumelement	1
2. C. Disterici. Die Berechnung der Isothermen	51
3. J. Stark. Beiträge zur Theorie der elektrischen Strömung in Gasen	89
4. J. Koenigsberger. Ueber die Abhängigkeit der Dielektricitäts- constante etc. von Druck und Temperatur	113
5. K. E. Johnson. Constants oder Inconstans des Funken- potentials	121
6. Arthur Korn. Ueber die helle J-Fläche Jaumann's	125
7. Hugo Schultze. Die innere Reibung von Argon und ihre Aenderung mit der Temperatur	140
8. Paul Breitenbach. Ueber die innere Reibung der Gase und deren Aenderung mit der Temperatur	166
9. Felix Auerbach. Die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen	170
10. Clemens Schaefer. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle	220
11. W. Felgentraeger. Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Th. Middel: „Deformation durch Erwärmung als Ursache für die thermische Veränderung der Empfindlichkeit von Waagen“	234
12. O. Lehmann. Flüssige Krystalle, Entgegnung auf die Be- merkungen des Hrn. G. Tammann	236
13. G. Jäger. Ueber die Verteilung der Elektrizität auf dem Ellipsoid	240

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Gleasen, Nahrungberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 5.

DER GANZEN REIHE 310. BAND.

KURATORIUM:
F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON
M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON
PAUL DRUDE.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1901.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

THE
NATIONAL
ARCHIVES



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 5.

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES

13
gle
die
int
13
Zi
ap

sä
un
vo
un
B
el
fe
n
A
at
el

R
C
Z
E

u
g

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.

1. Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Weston'sche Cadmium- element;

von W. Jaeger und St. Lindeck.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Inhalt: Einleitung. — I. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13 proc. Amalgam) und von Clarkelementen im Jahre 1899 und ihre Vergleichung mit älteren Elementen in demselben Jahre. — II. Wiederholung dieser Messungen im Jahre 1900 unter Ausdehnung auf ein Temperaturintervall von 0°—30° C. — III. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13- und 12 proc. Amalgam) Ende 1900 und ihre Vergleichung bei 0° und Zimmertemperatur. — IV. Zusammenfassung der Resultate und Besprechung der Versuche des Hrn. Cohen.

Die genaue Kenntniss der Eigenschaften der zur Zeit hauptsächlich in Betracht kommenden Normalelemente (Clark'sche und Weston'sche Elemente) ist besonders für die Reichsanstalt von grundlegender Bedeutung, da hier alle genaueren Strom- und Spannungsmessungen nach der Compensationsmethode unter Benutzung von Normalelementen ausgeführt werden. Das Normalelement ersetzt also die gesetzlich durch das Silbervoltmeter festgelegte Einheit der Stromstärke als praktisches Normal nicht nur bei der Prüfung eingesandter Normalelemente und der Aichung von Strom- und Spannungsmessern etc., sondern auch auf anderen Gebieten (photometrische, thermoelektrische und elektrochemische Messungen).

Durch die früheren umfangreichen Untersuchungen der Reichsanstalt war bereits der Beweis geliefert worden, dass die Constanz und die Reproducirbarkeit sowohl des Clark'schen Zinksulfat-Elementes, wie des Weston'schen Cadmiumsulfat-Elementes weitgehenden Anforderungen genügen.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen war es geboten, unter Benutzung aller bisher gesammelten Erfahrungen eine grössere Zahl von Elementen sorgfältig herzustellen, die, analog

wie die Drahtwiderstände für die Widerstandseinheit, durch ihren Mittelwert das praktische Normal für die elektromotorische Kraft darstellen.

Die Unveränderlichkeit der thatsächlich allen Messungen zu Grunde liegenden Widerstandseinheit wird bekanntlich in der Reichsanstalt dadurch gesichert, dass die Manganin-Drahtnormale von Abt. I und II alljährlich untereinander verglichen werden; da diese Drahtnormale verschiedenes Alter besitzen und in verschiedener Weise benutzt werden, so bietet deren relative Uebereinstimmung schon eine grosse Gewähr dafür, dass auch der absolute Betrag ihres Mittels sich nicht geändert hat. Von Zeit zu Zeit vorgenommene Vergleichen mit den Quecksilbernormalrohren haben diese Schlussfolgerung bis jetzt stets als gerechtfertigt erwiesen.

In analoger Weise wird in der Reichsanstalt die Einheit der elektromotorischen Kraft gewährleistet. Die Herstellung einer grösseren Zahl von Normalelementen, und zwar sowohl von Clark- wie Cadmiumelementen, wird in längeren Zwischenräumen wiederholt, um dadurch einen Stamm von Elementen verschiedenen Alters zu gewinnen. Eine möglichst genaue Vergleichung dieser Elemente untereinander und die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Sorten von Elementen nach der Compensationsmethode bietet dann, wenn innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler stets dieselben Werte erhalten werden, eine ausreichende Gewähr für die Unveränderlichkeit der durch sie repräsentirten Spannungseinheit. Diese Sicherheit kann noch dadurch erhöht werden, dass in längeren Zeiträumen die beiden Sorten von Elementen direct an das Silbervoltmeter angeschlossen werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die mit dem Silbervoltmeter erreichte Genauigkeit wesentlich zurück bleibt hinter den relativen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der erwähnten Normalelemente nach der Compensationsmethode.

Für die Neuherstellung von Elementen kommen für die Zwecke der Reichsanstalt fast ausschliesslich Weston'sche Cadmiumelemente (mit einem Ueberschuss von Krystallen) in Betracht, die sich wegen ihres sehr kleinen Temperaturcoefficienten zu den Clarkelementen analog verhalten wie die Drahtwiderstände aus Manganin zu solchen aus den früher üblichen Materialien.

In der vorliegenden Mitteilung soll in Uebereinstimmung mit den obigen Gesichtspunkten berichtet werden über neuere Versuche an einer grösseren Zahl von Normalelementen, die im Juni 1899 und im November 1900 hergestellt worden sind. In diese Messungen wurden einbezogen eine Anzahl von früher hergestellten, bis zu 9 Jahren alten Clark- und Cadmiumelementen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern von neuem den Beweis, dass die von Hrn. Cohen *kürzlich aufgestellte Behauptung*¹⁾, die *Cadmiumelemente seien als Normalelemente unbrauchbar, der Begründung entbehrt*. Hierauf werden wir im Verlauf dieser Mitteilung noch ausführlich zurückkommen.

I. Messungen im Jahre 1899.

Herstellung neuer Elemente. Im Juni 1899 wurden von uns die folgenden Elemente hergestellt, und zwar sämtlich in der für Präcisionsmessungen allein in Betracht kommenden Rayleigh'schen H-Form:

a) 17 Weston'sche Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) bezeichnet mit a_1 bis a_{17} . Bei Zusammensetzung der Elemente wurde insbesondere die Bemerkung des einen von uns²⁾ beachtet: „Für die Cadmiumelemente empfiehlt es sich, ein etwas verdünnteres Amalgam zu nehmen, als $\frac{1}{6}$.“ Es wurde demgemäss zu den obigen Elementen und auch zu den unter c) aufgeführten, anstatt des früher empfohlenen 14,3 proc. Amalgams (1 Teil Cd auf 6 Teile Hg), 13 proc. Amalgam verwendet.

Diese Bemerkung ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, von besonderer Wichtigkeit.

b) 8 Clarkelemente (m_1 bis m_8). Die Elemente m_6 und m_7 wurden bald nach der Herstellung durch Springen des Glasgefässes auf der Amalgamseite unbrauchbar. Diese schon von Rayleigh beobachtete, stets am Zinkpol auftretende Erscheinung³⁾ ist

1) E. Cohen, Ann. d. Phys. 2. p. 863. 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. 34. p. 621. 1900.

2) W. Jaeger, Wied. Ann. 65. p. 110. 1898.

3) Der Sprung geht stets von der Einschmelzstelle des Platindrahtes aus und wird augenscheinlich dadurch veranlasst, dass das Zinkamalgam im Laufe der Zeit den Platindraht auch dort, wo er in das Glas eingeschmolzen ist, amalgamirt (Rayleigh, Phil. Trans. 176. p. 784. 1886); die damit verbundene Vergrösserung des Volumens des Platindrahtes zer-

ein grosser Nachteil von H-förmigen Clarkelementen gegenüber ebensolchen Cadmiumelementen, bei welchen ein Springen des Gefässes an der Amalgamseite in der Reichsanstalt noch nie beobachtet worden ist.

c) 5 Elemente (A_1 bis A_5), die analog den von der European Weston Electrical Instrument Co. in Berlin ausgegebenen Elementen eine bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Lösung von CdSO_4 enthalten. Da nach Angabe der Firma die von ihr angewandte Lösung bei $+4^\circ \text{C}$. gesättigt sein soll, so wurden zur Bereitung derselben nach Mylius und Funk¹⁾ 112,3 Teile Cadmiumsulfathydrat in 100 Teilen Wasser gelöst.

Ältere Elemente. Von älteren Elementen²⁾ wurden die folgenden in die Messungen einbezogen:

Die Clarkelemente Nr. 7 (zusammengesetzt im November 1891), 60 und 63 (Juli 1892). Die Cadmiumelemente Nr. 319, 341, 354 (April bis Juni 1894), 378 (April 1896).

Die Messungen an Nr. 7 sind in die Tab. 2 (p. 9) nicht aufgenommen, da die Krystallschicht von dem Amalgam abgehoben war; dasselbe gilt für die Elemente Nr. 60 und 63. Bei Element Nr. 60 gelang es, nach der Vorschrift von Jaeger und Kahle (l. c. p. 162), durch Oeffnen des Elementes und Erwärmen auf 40°C . den Uebelstand zu beseitigen, während bei Nr. 7, das in den Messungsreihen vom 12. und 13. Oktober 1899 etwa um 0,0002 Volt niedriger war, als der Mittelwert der übrigen Elemente, dieser Versuch durch ein Versehen missglückte. Bei Nr. 63 vergrösserte sich der Zwischenraum zwischen Krystallschicht und Amalgam infolge längerer Abkühlung auf 0°C . und das Element wurde unbrauchbar.

Auch diese Nachteile des H-förmigen Clarkelementes sind bei dem Cadmiumelement in der Anordnung der Reichsanstalt nicht vorhanden.

sprengt das Gefäss. Das elektronegativere Cadmiumamalgam bewirkt offenbar keine Amalgamirung.

Bei einer Anzahl von Clarkelementen, deren Herstellung im Gang ist, soll diesem Uebelstand durch eine, auch schon von anderer Seite benutzte, abgeänderte Form des Gefässes vorgebeugt werden, die ein Einschmelzen des Platindrahtes am negativen Pol unnötig macht.

1) F. Mylius u. F. Funk, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 824. 1897.

2) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 161. 1898; Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

Ausser den erwähnten Elementen standen noch zwei von Hrn. Carhart angefertigte Clarkelemente (Kahle'sche Form), im Folgenden als C_I und C_{III} bezeichnet, zur Verfügung. Hr. Carhart hatte die Elemente aus Amerika selbst herübergebracht und beteiligte sich bei den meisten der in Abschnitt I beschriebenen Messungen.

Messanordnung. Die Messung der elektromotorischen Kraft jedes einzelnen Elementes erfolgte mit einem verbesserten Modell¹⁾ des Feussner'schen Compensationsapparates, dessen Correctionen genau ermittelt waren. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers erlaubte $5 \cdot 10^{-6}$ Volt mit Sicherheit abzulesen.

Zunächst wurden in den Beobachtungsreihen vom 12. bis 25. X. 99 die oben aufgeführten Elemente in einem und demselben, etwa 20 Liter haltenden Petroleumbad bei Zimmertemperatur verglichen. Durch kleine, von einem Elektromotor angetriebene Pumpen war für gute Circulation des Petroleums gesorgt. Die Temperatur des Bades konnte durch Regeln der Zimmertemperatur sehr constant gehalten werden; zwei sorgfältig verglichene, in zehntel bez. zwanzigstel Grad geteilte Thermometer dienten zur Ermittlung der Temperatur des Bades, die auf wenige hundertel Grad verbürgt werden kann.

Am 6. XI. brachte man sodann die in einem kleinen Petroleumbad befindlichen Clarkelemente in einen auf 0° gehaltenen Thermostaten, der von Kahle bei der absoluten Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes bei 0° mittels des Helmholtz'schen Dynamometers benutzt worden war.²⁾ Die Elemente blieben 5 Tage lang auf 0° C. Die erste der acht in Tab. 2 aufgeführten Messungsreihen bei 0° fand statt, nachdem die Elemente 5 Stunden von Eis umgeben waren. Am 13. XI. Vormittags wurden sie wieder aus dem Eis entfernt und an den beiden nächsten Tagen mit einer grösseren Zahl von Cadmiumelementen bei Zimmertemperatur verglichen.

Die Tab. 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Messungen

1) Der Apparat wird in einem der nächsten Hefte der Zeitschr. f. Instrumentenk. abgebildet werden; eine kurze Beschreibung findet sich bereits in einer Arbeit von Lindeck und Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 291. 1900.

2) Vgl. K. Kahle, Wied. Ann. 59. p. 570. 1896.

an den oben aufgeführten Cadmium- und Clarkelementen mit Ausnahme der 5 Elemente A_1 bis A_5 mit verdünnter Lösung, über die weiter unten noch einige Angaben folgen, und der zwei Hrn. Carhart gehörigen Elemente C_1 und C_{III} . Bei den Messungen vom 12., 13. und 19. X. waren die letzteren durchschnittlich um 0,0001 bez. 0,0003 Volt höher als der Mittelwert der übrigen Clarkelemente. Es zeigt sich auch hier wieder, wie nahe übereinstimmende Werte für die elektromotorische Kraft von Clarkelementen erhalten werden, die von verschiedenen Beobachtern aus verschiedenen Materialien vorschriftsgemäss hergestellt sind. Das Element C_{III} wurde bald nach den obigen Messungen durch dieselbe Ursache unbrauchbar, wie die meisten H-förmigen Clarkelemente, nämlich durch Springen des Gefässes am Zinkpol. Das Element C_1 ist bei sämtlichen im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen ein Jahr später benutzt worden und zeigt auch dann noch bei Zimmertemperatur um rund 0,0001 Volt höher als das Mittel der übrigen Clarkelemente (vgl. die Reihen 1, 2, 3 und 56 in Tab. 4 p. 22 u. 27).

In den Tab. 1 und 2 ist zunächst, getrennt für die Cadmium- und die Clarkelemente, die Abweichung jedes einzelnen Elementes vom Mittelwert der betreffenden Reihe (Element minus Mittelwert) in hunderttausendtel Volt angegeben; ausserdem ist der jenem Mittelwert entsprechende Compensationswiderstand in Ohm aufgeführt, und zwar mittels der folgenden Formeln¹⁾ für die Cadmiumelemente auf 20° C., für die Clarkelemente auf 15° C. bezogen (bez. bei 0° für die Clarkelemente direct gemessen):

Für das Clarkelement:

$$E_t = 1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2 \text{ int. Volt,}$$

für das Cadmiumelement (mit gesättigter Lösung):

$$E'_t = 1,0186 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)^2 \text{ int. Volt.}$$

Bei den Messungen im October 1899 wurde ein älterer Compensator benutzt und die Compensationsstromstärke zu 0,001 Amp. gewählt. Die hundertel Ohm in den Compensationswiderständen wurden hierbei durch Interpolation des Galvanometerausschlages erhalten. Vom November ab stand ein anderer Compensator zur Verfügung, der mit einer Strom-

1) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, l. c. p. 170 u. 171.

stärke von 0,0001 Amp. zu messen erlaubte, sodass die Notwendigkeit der Interpolation wegfiel und die hunderttausendstel Volt unmittelbar an der Dekade von 0,1 Ohm im Compensator abgelesen werden konnten.

Bei den an verschiedenen Tagen ausgeführten Beobachtungsreihen benutzte man nicht stets dieselben Normalelemente zur Einstellung des Compensationsstromes; auch wurde kein Wert darauf gelegt, den letzteren genau auf den Betrag von 0,001 bez. 0,0001 Amp. zu bringen. Man begnügte sich mit einer möglichst grossen Constanz des Stromes, während der absolute Betrag um 0,01—0,02 Proc. vom Sollwert abweichen konnte, da dies für das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten und für die Differenzen der einzelnen Elemente vom Mittelwert innerhalb derselben Beobachtungsreihe ohne jeden Belang ist. Infolge dessen sind aber die in der Spalte „Mittelwerte des Compensationswiderstandes“ aufgeführten Zahlen für die verschiedenen Beobachtungsreihen derselben Elementengattung nicht streng vergleichbar, sodass aus dem Grad ihrer Uebereinstimmung kein Schluss auf die Constanz der Normalelemente während der ganzen, einen Monat dauernden Beobachtungsreihe oder auf die Grösse der zufälligen Beobachtungsfehler gezogen werden darf. Hierzu sind nur die für das Verhältnis $Cl_{15^{\circ}}:Cd_{20^{\circ}}$ (bez. $Cl_{0^{\circ}}:Cd_{20^{\circ}}$ nach dem Constantwerden) erhaltenen Werte geeignet (Tab. 2).

Wie man sieht, ist die erreichte Genauigkeit und die Constanz der Elemente eine sehr hohe; so ist die *grösste Abweichung der für das Verhältnis $Cl_{15^{\circ}}:Cd_{20^{\circ}}$ gefundenen Zahlen von ihrem Mittel nur 0,002 Proc.*

Von besonderer Wichtigkeit ist die hervorragend gute Uebereinstimmung der Elemente a_1 bis a_{17} untereinander: *Die grösste Abweichung zweier Elemente beträgt 0,00003 Volt.*

Dies übertrifft noch beträchtlich die innere Uebereinstimmung der früher hergestellten Cadmiumelemente (mit 14,3 proc. Amalgam), was wahrscheinlich mit den bei diesem Amalgam in tieferen Temperaturen manchmal auftretenden Unregelmässigkeiten zusammenhängt. Die Einführung des 13 proc. Amalgams scheint sich also, ganz abgesehen von den weiter unter zu besprechenden Vorzügen, als ein grosser Fortschritt zu erweisen. Aber auch die älteren Cadmiumelemente stimmen nicht nur

Tabelle 1.
Cadmiumelemente.

Datum 1899		Beobachtungs- temperatur in Grad C.	Abweichungen der E.M.K. der Elemente vom Mittelwert der betreffenden Reihe in 10-5 Volt (Element minus Mittelwert)																	Mittelwert des Compensationswiderstandes in Ohm auf 30 C. um- gerechnet				
			a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈	a ₉	a ₁₀	a ₁₁	a ₁₂	a ₁₃	a ₁₄	a ₁₅	a ₁₆	a ₁₇	319	354	378		
12. X.	18,45	-0,5	0	-0,5	+0,5	+0,5	-0,5	0	+0,5	-0,5	+0,5	+0,5	0	0	0	0	0	0	0	+4	-8,5	+7	-2	1018,51
13. X.	18,35	-1	-1	-1,5	-1	-1,5	-1	0	-2	0	0	0	-1	0	0	-1	-1	-1	-1	+5	+0,5	+7	+1	1018,52
19. X.	17,97	-2	-1	-2	-1	0	-1	-1	0	-2	0	0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+4	+2	+6	-2	1018,54
25. X.	17,62	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-	-	-	-	-	+2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+0,5	-	-	1018,62
6. XI.	19,43	-1,5	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-1	-2	-1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	+4	+7	-1	10185,2
7. XI.	19,15	-0,5	-2	-1	0	-1	-1	0	+1	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	+3	+7	-3	10185,1
7. XI.	19,16	-1,5	-1,5	-1,5	-0,5	-1	-1	0	-2	-0,5	+1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+3,5	+6,5	+2,5	10185,0
8. XI.	19,68	0	-2	-1	-0,5	-1	-1	-0,5	+0,5	-1	0	+0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+2,5	+6	-4	10185,3
9. XI.	18,85	-0,5	-2	-1	-0,5	-1,5	-0,5	-0,5	-0,5	0	+1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	+3	+7	-4,5	10185,0
9. XI.	18,06	-1,5	-1,5	-2	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-0,5	-2,5	-1,5	-0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+2,5	+6,5	+4,5	10184,7
10. XI.	17,64	-1	-1	-1	-0,5	-0,5	-1,5	-0,5	-0,5	-2	-0,5	0	-	-	-	-	-	-	-	-	+2	+7,5	+2,5	10184,5
11. XI.	17,12	-1,5	-1	-1,5	-1	-1	-1,5	-1	-0,5	-2,5	-1	-0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	+1,5	+8	+1	10184,3 ₆
14. XI.	17,52	0	0	0	0	+0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10185,5
14. XI.	17,71	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10185,6
15. XI.	17,22	0	0	0	0	+0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10185,4
15. XI.	17,26	0	0	0	0	+0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10185,4

Tabelle 2.

Tabelle 2.
Clarkelemente.

Datum 1899	Beob- achtungs- temperatur in Grad C.	Abweichung vom Mittelwert in 10 ⁻⁵ Volt (Element minus Mittelwert)								Mittelwert des Compensationswider- standes in Ohm		Cl _{15°} : Cd _{20°}	Cl _{10°} : Cd _{20°}	
		m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅	m ₆	m ₇	63	60	auf 15° C. ungerechnet			bei 0°
12. X.	18,40	- 2	- 2	- 1	0	+ 4	+ 2,5	+ 6	- 7	1432,86	1,40682	<div>[1,42251₆] [1,42270₆ [1,42278₆ [1,42281₆ [1,42283₆ [1,42282₆ [1,42283₆ [1,42283₆</div>		
18. X.	18,85	+ 2,5	+ 2	+ 2	+ 1,5	+ 3	+ 3	+ 1,5	- 14,5	1432,81	1,40676			
19. X.	17,95	+ 1	+ 1,5	+ 1,5	+ 2	+ 2	+ 2,5	- 9	- 7	1432,86	1,40678			
25. X.	17,60	+ 4	+ 3	+ 3	+ 2	+ 2	+ 5	+ 9	- 7	1432,98	1,40679			
6. XI. ¹⁾	0	- 32	+ 19	+ 19,5	+ 18	- 50	+ 7	+ 18	-	14488,6	-			
7. XI.	0	- 26	+ 9	+ 10,5	+ 10,5	- 6	+ 8,5	- 6,5	-	14490,9	-			
7. XI.	0	- 24,5	+ 9	+ 10	+ 10,5	- 4,5	+ 8,5	- 8	-	14491,0 ₆	-			
8. XI.	0	- 15	+ 6,5	+ 7	+ 7	- 1	+ 8	- 12	-	14491,8	-			
9. XI.	0	- 9	+ 5	+ 5,5	+ 5,5	- 2	+ 6,5	- 18	-	14491,5	-			
9. XI.	0	- 8	+ 5	+ 5,5	+ 5,5	- 1,5	+ 6,5	- 12,5	-	14491,0	-			
10. XI.	0	- 5	+ 5	+ 5	+ 4,5	- 1	+ 6	- 14	-	14490,8	-			
11. XI.	0	- 3	+ 4,5	+ 4	+ 4	- 0,5	+ 5	- 15	-	14490,6	-			
14. XI. ²⁾	17,55	{ 0	+ 1	+ 1	+ 3	+ 12	+ 1	- 16	-	14329,0	1,40680 Mittel: 1,42288			
14. XI.	17,61	{ 0	+ 1	+ 0,5	+ 2	+ 11	+ 1	- 16	-	14329,0 ₆	1,40679 ₆			
14. XI.	17,70	+ 1	+ 2	+ 1	+ 0,5	+ 5	+ 3	- 14	-	14328,5	1,40677			
15. XI.	17,23	+ 1	+ 2	+ 2	+ 1	+ 2,5	+ 5	- 13	-	14328,5	1,40678			
15. XI.	17,25	+ 0	+ 2	+ 2	+ 1	+ 2	+ 8	- 13	-	14328,6	Mittel: 1,40679			

1) Die Elemente standen seit 5 Stunden in Eis.

2) Die Elemente waren seit 24 Stunden aus dem Eis in Zimmertemperatur gebracht.

3) Die eingeklammerten Zahlen sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

untereinander, sondern auch mit den neuen Elementen recht befriedigend überein. Im nächsten Abschnitt dieser Abhandlung bietet sich Gelegenheit, an der Hand eines sehr viel grösseren Beobachtungsmateriales hierauf eingehend zurückzukommen.

Für die Clarkelemente sei nur noch auf die auffallende Thatsache hingewiesen, dass es *längere Zeit* (etwa 2 Tage) dauert, bis sie bei 0° einen constanten Wert angenommen haben; dagegen haben sie schon einen Tag nach dem Herausnehmen aus dem Eis die ihrer Temperatur zukommende elektromotorische Kraft, sodass also bei 0° vielleicht Umwandlungserscheinungen im Zinkamalgam auftreten — ähnlich wie bei Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam, wenn auch in weit geringerem Maasse — worauf auch Hr. Cohen l. c. kürzlich hingewiesen hat.

Das hauptsächlichste Zahlenergebnis der Messungen im Jahre 1899 ist folgendes:

$$Cl_{15^\circ} : Cd_{20^\circ} = 1,40679,$$

$$Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ} = 1,42283;$$

hieraus berechnet sich

$$Cl_{0^\circ} - Cl_{15^\circ} = 0,01634 \text{ Volt.}$$

Die Zahlen für die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte wurden erhalten, indem man die in den Tab. 1 u. 2 zu der gleichen Reihe gehörigen Mittelwerte der Compensationswiderstände ineinander dividirte. Die in Tab. 2 eingeklammerten Zahlen für das Verhältniss $Cl_{0^\circ} : Cd_{20^\circ}$ sind bei dem obigen Mittelwert aus dem oben erwähnten Grunde nicht berücksichtigt. Eine Zusammenstellung der zu anderen Zeiten erhaltenen Ergebnisse für das Verhältniss der beiden Elementengattungen findet sich p. 46.

Es seien nun noch die Messungen an den Elementen A_1 bis A_5 mit verdünnter Lösung zusammengestellt.

Datum 1899	Abweichung vom Mittelwert in 10^{-5} Volt (Element minus Mittel)					Mittlerer Compensationswiderstand	
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	Ohm	bei
12. X.	- 8 ₅	- 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4	+ 3	1018,97 ₅	18,5°
13. X.	- 8 ₅	- 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4 ₅	+ 2 ₅	1018,97 ₅	18,3
19. X.	- 8 ₅	- 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4 ₅	+ 3 ₅	1018,98 ₅	18,0

Durch Vergleichung mit den entsprechenden Compensationswiderständen für die Cadmiumelemente in Tab. 1 findet man, dass die obigen Elemente A_1 bis A_5 bei den drei Messungsreihen eine um

0,00046,

45,

44,

im Mittel 0,00045 Volt

höhere elektromotorische Kraft besaßen als die Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung bei 20° C., in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von Jaeger und Kühle (l. c. p. 162, Anmerk.).

Die Abweichungen der Elemente A_1 bis A_5 untereinander, die zu derselben Zeit und aus denselben Materialien wie die Elemente a_1 bis a_{17} hergestellt wurden, sind grösser, wie die der letzteren. Ein Jahr später sind die Unterschiede noch beträchtlicher (vgl. Tab. 4), sodass für Messungen, welche die höchste zur Zeit erreichbare Genauigkeit anstreben, Elemente mit gesättigter Lösung vorzuziehen sind.

II. Messungen an älteren Elementen im Jahre 1900.

Die folgenden Messungen sind zum Teil veranlasst durch die eingangs erwähnten Veröffentlichungen des Hrn. E. Cohen (vgl. p. 3) über die angebliche Unbrauchbarkeit des Cadmiumelementes als Normalelement. Die von ihm beobachteten Unregelmässigkeiten beziehen sich *nur auf Elemente mit Cadmiumamalgam von 14,3 proc. Cadmiumgehalt*. Wir vermuteten, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Elemente vom Juni 1899 mit 13 proc. Amalgam diese Abweichungen nicht zeigen würden. Bei den Elementen mit 14,3 proc. Amalgam war von seiten der Reichsanstalt schon im Jahre 1896 auf die Abweichungen hingewiesen worden, welche diese Elemente in der Nähe von 0° zeigen¹⁾; es war aber durch gleichzeitige Untersuchungen festgestellt worden²⁾, dass auch diese Elemente von ca + 10° an als Normalelemente brauchbar sind.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 583. 1896.

2) Erst kürzlich veröffentlicht; vgl. W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 317. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 123. 1901.

Die Messungen mit den Normalelementen sollten deshalb diesmal in einem grösseren Umfang vorgenommen werden, als die vorjährigen, um besonders auch das Verhalten der Elemente bei tieferen Temperaturen (zwischen 0° und $+10^{\circ}$) nochmals zu prüfen. Hiermit sollte verbunden werden eine Controle der in den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt für die Clark- und Cadmiumelemente mitgeteilten Temperaturformeln, sowie des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten. Das Verhalten der Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam war nochmals in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen und gleichzeitig das Verhalten aller Elemente in Bezug auf thermische Nachwirkung, die besonders bei den Clark'schen Elementen zum Teil grosse Werte erreicht, zu studiren.

Als Normal der elektromotorischen Kraft diente bei diesen Messungen der Mittelwert aus den elektromotorischen Kräften der fünf mit a_6 bis a_{10} bezeichneten Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung und 13 proc. Amalgam, hergestellt im Juni 1899. Diese wurden während der folgenden Messungen stets auf Zimmertemperatur gehalten.

Die anderen Elemente, welche auf verschiedene Temperaturen zwischen 0° und 30° gebracht wurden, waren die folgenden:

I. Eine Gruppe von 12 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; hierzu wurden gewählt 12 der im Juni 1899 hergestellten Elemente, nämlich a_1 bis a_6 und a_{11} bis a_{17} .

II. Eine Gruppe von 8 älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; und zwar Nr. 341, 354, 361, 363, 364 und 368 aus dem Jahre 1894, Nr. 378 von 1896¹⁾ und Element O von 1897.

III. Eine Gruppe von 5 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und bei $+4^{\circ}$ gesättigter Lösung, nämlich die im Juni 1899 hergestellten Elemente A_1 bis A_5 .

IV. Eine Gruppe von 6 Clark'schen Elementen, nämlich

1) W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 164. 1898; Wied. Ann. 65. p. 931. 1898.

die im Juni 1899 hergestellten Elemente m_2 , m_3 , m_4 und m_5 , ferner Nr. 60 vom Juli 1892 und C_1 (vgl. hierzu p. 4), im ganzen also 31 Elemente.

Von den hier benutzten älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam war aus früheren Untersuchungen bekannt¹⁾, dass sie zum Teil in tieferen Temperaturen abweichende Werte ergaben; diese Elemente zeigten damals bei 0° um die folgenden Beträge *höher*, als der normale Mittelwert:

Nr. 354	361	363	364	368
um 1,3	0,3	0,9	0,3	1,1 Millivolt,

während Nr. 378 als normal befunden war (Abweichung innerhalb 2 Zehntausendtel). Die Elemente Nr. 341 und O sind damals nicht mitgemessen worden.

Diese 31 Elemente waren in einem gemeinsamen Petroleumbad montiert, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte.

Versuchsanordnung.

Um eine so grosse Anzahl von Elementen zugleich auf die gewünschte Temperatur zu bringen und diese längere Zeit constant halten zu können, musste ein Behälter von genügend grossen Dimensionen eingerichtet werden.

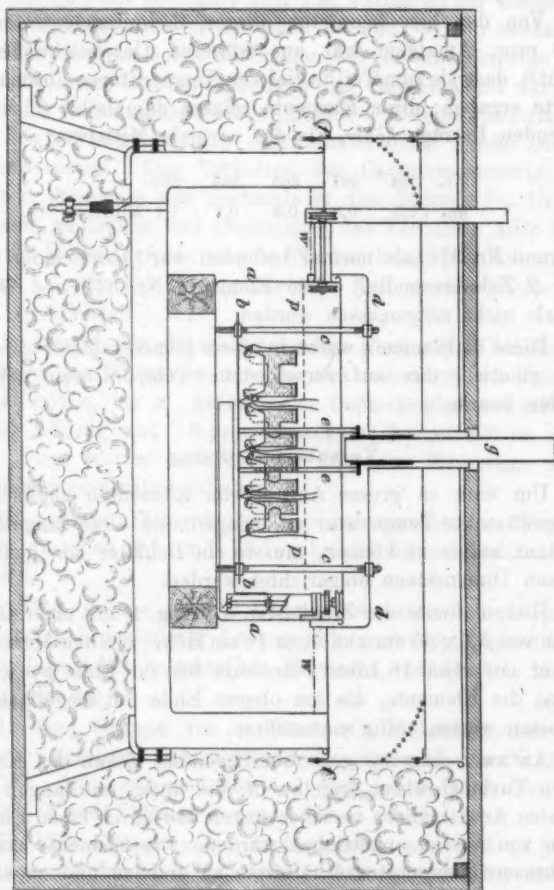
Hierzu diente der Zinkkasten aa (Fig. 1) mit einer Grundfläche von 32×45 cm und etwa 18 cm Höhe; bei den Messungen war er mit etwa 18 Liter Petroleum bis zur Linie pp gefüllt, in das die Elemente, die am oberen Ende mit Siegelack verschlossen waren, völlig eintauchten.

An zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken des Kastens waren Turbinenrührer angebracht, die unten mit langen horizontalen Ansatzröhren versehen waren und durch einen Elektromotor von aussen angetrieben wurden. Die Elemente standen, um bessere Temperaturverhältnisse zu erzielen und um sie bequemer montieren zu können, auf einem Zinkblech bb , das durch Messingstangen cc mit dem übergreifenden Deckel dd

1) W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 320. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 128. 1901.

des Kastens verschraubt war und auf diese Weise mit dem Deckel gleichzeitig aufgehoben werden konnte.

Fig. 1. (1/6 nat. Gr.)



Die unteren Enden der Stangen *c* ruhten auf dem Boden des Zinkkastens. Diese Einrichtung ermöglichte es, die Elemente bequem an die Zuleitungsdrähte anzulöten, ehe sie in den Zinkkasten eingesetzt wurden. Die von den Elementen aus-

gehenden Drähte waren durch ein Glasrohr *g* nach aussen geführt; aus der Figur ist ersichtlich, in welcher Weise dieses mittels einer von drei Messingstangen *e* (die dritte in Fig. 1 nicht gezeichnet) getragenen Hülse, in die es eingekittet war, mit dem Zinkblech *bb* in fester Verbindung stand. Der Deckel *d* trug eine das Glasrohr *g* mit Spielraum umschliessende Manschette.

Um die Zahl der nach aussen führenden Drähte zu vermindern, wurden die negativen Pole aller Cadmiumelemente und ebenso die aller Clarkelemente verbunden; die beiden negativen Poldrähte, die von den übrigen Drähten durch Glasröhrchen noch besonders isolirt waren, führten nach einem Umschalter, der mit der negativen Messklemme des Compensationsapparates in Verbindung stand.

Die positiven Pole der Elemente waren durch gesonderte Drähte mit den Klemmen eines vielpoligen Umschalters verbunden, der an die positive Klemme des Compensationsapparates angeschlossen war (in betreff dieses Compensationsapparates vgl. p. 5). Alle Drähte waren doppelt mit Seide umspunnen und mit Schellacklösung getränkt; die Isolation derselben wurde als vollkommen ausreichend befunden. Das obere Ende des Glasrohres *g* war zur Vermeidung von Luftströmungen dicht abgeschlossen.

Die Temperatur des Petroleums im Kasten *aa* wurde mit zwei Thermoelementen aus Eisen-Constantan gemessen, die an zwei diagonal gegenüberliegenden Stangen *c* befestigt waren.

Der Zinkbehälter *a* stand auf Holzklötzen in einem grösseren, in der unteren Hälfte doppelwandigen Blechkasten *ff* von 72×72 cm Bodenfläche und etwa 40 cm Höhe. Dieser Kasten wurde mit Eis oder verschieden temperirtem Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch Nachgiessen von warmem Wasser bez. Einwerfen von Eisstücken bei den grossen Flüssigkeitsmassen leicht constant gehalten werden konnte. Durch einen zweiteiligen eisernen Deckel mit entsprechenden Aussparungen war der Kasten nach oben abgeschlossen. Zum besseren Wärmeschutz war er noch von einer mit Holzwole gefüllten Umkleidung umgeben und in einem Abstand von etwa 7 cm vom Deckel des Kastens *f* durch dicke Holzbretter abgedeckt.

Für die Versuche bei 0° wurde das Eis im Kasten f bis zum Deckel aufgehäuft (in der Figur durch Kreuze angedeutet), bei den anderen Temperaturen reicht das Wasser etwa bis zur strichpunktirten Linie ww .

Ausführung der Messungen.

Der 0,1 Milliampere betragende Messstrom des Compensationsapparates wurde mit dem auf Zimmertemperatur befindlichen Cadmiumelement a_{10} auf halbe Hunderttausendtel seines Wertes nach der auf p. 6 mitgetheilten Formel eingestellt.

Der bei diesen Versuchen benutzte Accumulator blieb wochenlang mit dieser Stromstärke geschlossen, wodurch es erreicht wurde, dass während einer etwa eine halbe Stunde dauernden Versuchsreihe die Stromstärke sich höchstens um ein Hunderttausendtel ihres Betrages änderte. Dieser Aenderung wurde durch mehrfache Controle der Einstellung im Verlauf der Reihe Rechnung getragen, sodass ein Hunderttausendtel Messgenauigkeit sicher verbürgt werden kann. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers war derart, dass einem hunderttausendtel Volt des zu messenden Elementes etwa 3 mm Ausschlag entsprachen.

Die übrigen mit a_{10} in einem besonderen Petroleumbad auf Zimmertemperatur befindlichen Elemente a_6 bis a_9 zeigten stets bis auf wenige Hunderttausendtel die gleiche elektromotorische Kraft wie a_{10} (vgl. Tab. 3), sodass auch der Mittelwert der 5 Elemente a_6 bis a_{10} nie mehr als zwei Hunderttausendtel von dem mit a_{10} eingestellten Wert abweicht. Um von zufälligen Fehlern bei der Einstellung möglichst unabhängig zu werden, wurde dieser Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10} der Berechnung aller Endresultate als Normawert zu Grunde gelegt (vgl. p. 19).

Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen unmittelbaren Beobachtungszahlen stellen unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft des Elementes a_{10} genau dem Formelwert entspricht, die absoluten Werte der betreffenden Elemente in int. Volt dar. Für die Cadmiumelemente brauchten keine Correctionen wegen der Widerstände des Compensationsapparates

angebracht zu werden, für die Clarkelemente betrug die Correction etwa $\frac{1}{100000}$ der elektromotorischen Kraft.

Die *Temperaturmessung* des Petroleumbades, in dem die 31 Elemente standen, wurde mittels der beiden bereits erwähnten Thermoelemente durch directen Ausschlag des Galvanometers vorgenommen. Die in Glasröhren befestigten äusseren Lötstellen jedes Thermoelementes befanden sich in einem anderen Petroleumbad, dessen Temperatur etwa auf die Höhe der zu messenden Temperatur gebracht wurde; man hatte dadurch immer nur mit kleinen Ausschlägen des Galvanometers zu arbeiten. Für die Versuche bei 0° standen die äusseren Lötstellen ebenfalls in Eis, bei den anderen Versuchen wurde die Temperatur des Bades, in dem sie sich dann befanden, mit einem gut verglichenen, in $\frac{1}{10}$ Grad getheilten Einschluss thermometer auf $\frac{1}{100}$ Grad gemessen. Die Unsicherheit der Temperaturmessung infolge der Inhomogenitätsströme in den Thermoelementen, die allerdings gemessen und berücksichtigt wurden, und wegen des herausragenden Fadens des Thermometers dürfte einige Grad nicht übersteigen. Diese Genauigkeit ist für die Cadmiumelemente ohne weiteres ausreichend, und für die Clarkelemente ebenfalls, wenn man berücksichtigt, dass bei diesen Elementen durch die thermischen Nachwirkungserscheinungen viel grössere Ungenauigkeiten bedingt werden, als einige Hunderttausendtel, die der erwähnten Temperaturunsicherheit entsprechen. Auch werden die durch die Temperaturunsicherheit bedingten zufälligen Fehler noch erheblich verringert durch die grosse Zahl der angestellten Versuche.

Die Empfindlichkeit der Thermoelemente bei verschiedenen Temperaturen wurde direct durch den Ausschlag des hierbei benutzten Galvanometers (d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens & Halske mit 200 Ohm Widerstand) ausgewertet, indem die beiden Lötstellen auf einen Temperaturunterschied von ca. 5° C. gebracht wurden.

Der (einseitige) Galvanometerausschlag betrug bei t^0 (Mitteltemperatur der beiden Lötstellen) für einen Grad Temperaturunterschied der Lötstellen

$$15,11 + 0,014 t \text{ Millimeter.}^1)$$

1) Die Thermoelemente bestanden aus demselben Drahtmaterial wie die in den Wissenschaftlichen Abhandlungen der Reichsanstalt 3.

Ergebnisse der Messungen.

a) *Reihe 1 bis 3.* — Bei den ersten drei Versuchsreihen (Tab. 3 u. 4, Reihe 1, 2, 3) war die Anordnung der Versuche eine andere, als vorstehend beschrieben wurde. Alle p. 12 erwähnten Elemente befanden sich bei diesen Reihen (einschliesslich der Cadmiumelemente a_8 bis a_{10}) in einem gemeinsamen, in einem Thermostaten stehenden Petroleumbad; die Temperatur des Bades wurde durch Quecksilberthermometer ermittelt.

Man erhielt so eine directe Vergleichung der Cadmiumelemente a_8 bis a_{10} mit allen anderen Elementen bei $17,66^\circ$, nachdem sich dieselben sehr lange Zeit auf Zimmertemperatur befunden hatten.

Die im Jahre 1899 hergestellten Cadmiumelemente a_1 bis a_{17} mit gesättigter Lösung und 13 proc. Amalgam zeigen, wie bei den früheren Messungen (vgl. Tab. 1 p. 8) eine sehr gute Uebereinstimmung, da die Abweichungen von dem Mittelwert nur bis zu drei Hunderttausendteln betragen.

Die Mittelwerte der mit a bezeichneten Cadmiumelemente in den drei ersten Reihen (Tab. 3 und Gruppe I von Tab. 4) sind bei $17,66^\circ$:

Reihe	1	2	3
für die 5 Elemente a_8 bis a_{10} :	1,01869 ₈	69 ₈	69 ₈
für die 12 anderen Elemente a :	1,01871 ₀	71 ₀	70 ₈
Mittel der 17 Elemente a :	1,01870 ₈	70 ₈	70 ₈
Gesamtmittel:	1,01870 ₈		

Bei den älteren Cadmiumelementen (Gruppe II von Tab. 4) sind die Abweichungen zum Teil grösser (etwa bis zu 1 Zehn-

p. 308. 1900 beschrieben. Die Empfindlichkeit derselben war dort zwischen 0° und 120° bestimmt zu:

$$d e / d t = 52,25 + 0,0560 t - 0,000183 t^2 \text{ Mikrovolt.}$$

Da der Widerstand des obigen Galvanometers von der Temperatur nur wenig abhängig ist, so müssen innerhalb des benutzten Temperaturbereichs die aus beiden Formeln berechneten Zahlen für jede Temperatur nahe proportional sein, was auch der Fall ist.

tausendtel vom Mittel). Die Mittelwerte sind für diese Elemente bei derselben Temperatur $17,66^{\circ}$:

Reihe	1	2	3
	1,01877,	75 ₆	76 ₆ ,

also das Gesamtmittel 1,01876₆.

Der Mittelwert der älteren Cadmiumelemente ist somit nur um 6 hunderttausendtel Volt höher als der der neuen, etwas anders zusammengesetzten Elemente.

Dies Ergebnis ist mit demjenigen des vorigen Jahres in guter Uebereinstimmung; es hat also seit dieser Zeit keine relative Aenderung der Cadmiumelemente, die aus verschiedener Zeit stammen, stattgefunden; hieraus kann man auch einen Schluss auf die absolute Unveränderlichkeit der einzelnen Elementengruppen ziehen.

Da, wie ersichtlich, der Mittelwert der 5 Elemente a_6 bis a_{10} sowohl mit dem Gesamtmittel aller Elemente a_1 bis a_{17} , als auch mit dem der älteren Cadmiumelemente in so naher Uebereinstimmung steht, so erscheint es vollkommen gerechtfertigt, in Bezug auf den allen Messungen zu Grunde gelegten Normalwert in der auf p. 16 angegebenen Weise zu verfahren.

Ueber den mutmaasslichen Grund der geringeren inneren Uebereinstimmung der Elemente mit 14,3 proc. Amalgam vgl. p. 7.

Auch die Cadmiumelemente mit ungesättigter Lösung (Gruppe III, Tab. 4) zeigen trotz des 13 proc. Amalgams, ebenso wie im Vorjahr, keine so gute Uebereinstimmung wie die mit a bezeichneten Elemente. Der absolute Wert von A_1 bis A_5 , bezogen auf die Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung, ist um etwa 2 zehntausendtel Volt kleiner geworden, was vielleicht auf eine Zunahme der Concentration der Cadmiumsulfatlösung infolge von Verdunstung aus den nicht ganz dicht schliessenden Gefässen zurückzuführen ist.

b) *Reihe 4 bis 56.* — Der Uebersichtlichkeit wegen sind die gleichzeitig angestellten Beobachtungen mit den Elementen a_6 bis a_{10} und die mit allen übrigen Elementen in getrennten Tabellen untergebracht (Tab. 3 u. 4). Die Zusammengehörigkeit ergibt sich aus den Reihennummern. Zeit und Stunde der Messung sind nur im Kopf der Tab. 4 an-

Tabelle 3.
Cadmiumelemente a_8 bis a_{10} bei Zimmertemperatur (18 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temp.	17,66	17,66	17,65	19,0	17,6	17,8	18,0	17,8	16,5	16,4	16,6	16,2	16,4	16,2
a_{10}	1,01868	—	868	864	869	868	867	868	872 ₅	873	872	874	873	874
a_9	867	867	868	865	869	868	866 ₅	867	872	873	872	873	872 ₅	873
a_8	869 ₅	—	869 ₅	865	870	869	868	868 ₅	874	875	874	876	875	875
a_7	871	871	871	866 ₅	872	870	869 ₅	870	876	877	876	878	877	878
a_6	871	—	871	866	871 ₅	870	869	870	876	877	876	878	877	875
Mittel	1,01869 ₅	869 ₅	869 ₅	865 ₅	870 ₅	869 ₅	868 ₅	868 ₅	874 ₁	875 ₅	874 ₀	875 ₅	874 ₀	875 ₅
auf 20° C. reducirt	1,01860 ₅	860 ₅	861 ₀	861 ₀	861 ₀	861 ₀	860 ₇	860 ₇	861 ₄	862 ₁	861 ₀	862 ₅	862 ₀	861 ₅

Reihe	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Temp.	16,6	16,9	16,5	17,0	16,4	16,5	16,6	16,3	16,9	16,4	16,5	17,3	18,4	17,8
a_{10}	1,01872	871	872 ₅	871	873	872 ₅	872	878	871	873	872 ₅	870	866	868
a_9	871	871	872	870	872	871	871 ₅	871 ₅	870	872	871 ₅	869	865	866
a_8	873	872	873 ₅	872	874	873	873 ₅	874	871 ₅	873 ₅	873 ₅	870	866	868
a_7	876	875	876	874	876 ₅	876	876	876	874	876	875 ₅	872	868	870
a_6	875	874	876	874	876	875	876	876	873 ₅	875 ₅	875	871 ₅	867	869 ₅
Mittel	1,01873 ₄	872 ₄	874 ₀	872 ₅	874 ₅	873 ₅	873 ₅	874 ₁	872 ₀	874 ₀	873 ₀	870 ₅	866 ₄	868 ₅
auf 20° C. reducirt	1,01861 ₅	861 ₅	861 ₅	861 ₅	861 ₅	861 ₅	861 ₅	860 ₅	860 ₅	861 ₅	861 ₅	860 ₅	860 ₅	860 ₅

Reihe	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Temp.	17,1	18,3	19,0	18,8	17,2	17,4	16,6	16,7	16,7	17,5	18,2	18,9	19,5	18,2

auf 20° C. reducirt	1,01861,	861,	861,	861,	861,	861,	860,	861,	860,	860,	860,	860,	860,	860,
Reihe	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Temp.	17,1	18,3	19,0	18,8	17,2	17,4	16,6	16,7	16,7	17,5	18,2	18,9	19,5	18,2
a_{10}	1,01870	866	864	864 ₆	870	869 ₆	872	872	872	869	866 ₆	864	862	866 ₆
a_9	869	864	862 ₆	863	868	867 ₆	869	871	870 ₆	868	865	862 ₆	861	865 ₆
a_8	870	865	864	864	869 ₆	869 ₆	871 ₆	873 ₆	872 ₆	869	866	863 ₆	861 ₆	866
a_7	872	867	865	871	871	871	874	874 ₆	874 ₆	871	868	864 ₆	862 ₆	863
a_6	872	867	865	865	871	870 ₆	873 ₆	875	874 ₆	871	868	864 ₆	862 ₆	867 ₆
Mittel	1,01870 ₆	865 ₆	864 ₁	864 ₆	869 ₆	869 ₆	872 ₆	873 ₆	872 ₆	869 ₆	866 ₇	863 ₆	861 ₆	866 ₇
auf 20° C. reducirt	1,01860 ₁	859 ₆	860 ₄	860 ₆	859 ₆	860 ₆	859 ₆	861 ₄	861 ₀	860 ₆	860 ₁	859 ₇	860 ₁	860 ₁

Reihe	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Temp.	18,1	18,4	19,6	18,8	18,3	19,3	19,2	18,0	17,4	17,8	18,1	17,2	17,9 ₆	19,8
a_{10}	1,01867	868	861 ₆	864 ₆	866	862 ₆	863	867	869 ₆	868	867	870	867 ₆	860 ₆
a_9	864	864	859 ₆	863	865	861	862	865 ₆	868 ₆	867 ₆	866 ₆	868 ₆	866 ₆	859
a_8	866	865	861	863	866	862	862	866 ₆	870	868 ₆	868	870 ₆	867 ₆	859 ₆
a_7	868	867	862	865	867	861 ₆	863	868	872	870 ₆	869 ₆	872 ₆	869 ₆	861
a_6	868	867	862	865	867	862 ₆	862 ₆	868	872	870 ₆	869	872 ₆	869	861
Mittel	1,01866 ₆	865 ₆	861 ₁	864 ₁	866 ₆	861 ₆	862 ₆	867 ₆	870 ₄	869 ₆	868 ₆	870 ₆	868 ₆	860 ₆
auf 20° C. reducirt	1,01859 ₇	859 ₆	859 ₇	859 ₇	860 ₆	859 ₆	859 ₆	859 ₇	861 ₀	861 ₆	861 ₁	860 ₇	860 ₆	859 ₄

Tabelle 4.

Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeit	15. IX. 00 1 ^h 00	15. IX. 2 ^h 45	17. IX. 12 ^h 45	1. X. 5 ^h 25	2. X. 7 ^h 55	2. X. 11 ^h 30	2. X. 2 ^h 35	3. X. 11 ^h 53	4. X. 1 ^h 00	5. X. 1 ^h 10
Temp.	17,66	17,66	17,65	0	0	0	0	0	0	0
Aendrg. in 0,01°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).										
a_1	1,01872	872	872	894	898	894	895	895	897	898
a_2	872	—	872	894	898	894	895	896	898	900
a_3	871 ₅	871 ₅	871 ₅	898	904	902	902 ₅	900 ₅	901	902
a_4	872	—	872	894 ₅	898	894	895	895	896	897 ₅
a_5	870	870	869 ₅	876	878	873	875	879 ₅	884	887
a_{11}	872	872	872	889	896	898	892	892	895	895 ₅
a_{12}	871	872	871	886	892	888	888	888	891	892 ₅
a_{13}	871	871	870	887 ₅	891	887	887	887	890	891
a_{14}	870	870	869	882	886	882	882	884	889	890
a_{15}	871	871	870 ₅	889 ₅	893 ₅	890	890	889 ₅	893	893
a_{16}	870	870	870	885	889	886	885	886 ₅	890	892
a_{17}	870	870	869 ₅	883	884	880	879 ₅	881	885	886
Mittel	1,01871 ₀	871 ₀	870 ₅	888 ₂	892 ₅	888 ₆	888 ₅	889 ₅	892 ₄	893 ₅
Reduc.	1,01870 ₅	870 ₅	869 ₅	886 ₅	890 ₇	887 ₈	888 ₁	888 ₅	890 ₅	891 ₇
II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).										
341	1,01875 ₅	875	875	894	908	911	911	912	917	920
354	881	881	881	2066	2149	2187	2185	2159	2139	2132
361	869	869	869	930	942	944	945	942 ₅	946	948
363	881	881	880 ₅	941	973	987	983	973	965	963
364	874	874	873 ₅	895	901	899	898	896 ₅	901	903
368	887 ₅	—	887 ₅	917	991	2015	2017	2031	2043	2050
378	869	869	868	944 ₅	905	907	904	890	887	886
O	880 ₅	880	880 ₅	907	917	918	920	919	920 ₅	921 ₅
Mittel	1,01877 ₂	875 ₆	876 ₅	918 ₅	924 ₃	927 ₇	926 ₅	922 ₂	922 ₇	923 ₅
Reduc.	1,01876 ₄	875 ₁	875 ₅	917 ₀	922 ₇	926 ₇	926 ₁	921 ₅	921 ₁	921 ₂
III. Neue Cadmiumelemente (18 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).										
A_1	1,01876 ₅	876	876 ₅	868	867	862	862	863	864	866
A_2	884	884	883 ₅	870	870	864	865	865	867	868 ₅
A_3	886	885	885	873	874	872	872	871	873	876
A_4	897	897	896 ₅	892	888	884	884	882 ₅	884	885
A_5	893	893	892	865	877	874	875	877	879	880
Mittel	1,01887 ₃	887 ₀	886 ₇	873 ₅	875 ₃	871 ₅	871 ₆	871 ₇	873 ₄	875 ₁
Reduc.	1,01886 ₅	886 ₅	885 ₇	872 ₀	873 ₅	870 ₂	870 ₅	871 ₀	871 ₅	873 ₅
IV. Clark'sche Elemente.										
m_2	1,42980	2980	2980	4045	4705	4906	4935	4948	4947	4938
m_3	979 ₅	978 ₅	980	4036	693 ₅	896	924	942 ₅	948	937
m_4	979	979	979 ₅	4030	690	885	918	941 ₅	947 ₅	937
m_5	982 ₅	982 ₅	985	3921	702	890	928	950	952 ₅	943
60	965	964	963 ₅	4051	692	895	921	930	922	919
C_1	987 ₅	986 ₅	989	3960	705	909	940	952 ₅	958	958
Mittel	1,42978 ₀	2978 ₄	2979 ₅	4007 ₂	4697 ₀	4896 ₈	4927 ₇	4944 ₁	4945 ₅	4938 ₇
Reduc.	1,42977 ₈	977 ₇	978 ₁	004 ₉	695 ₀	895 ₄	926 ₇	943 ₁	943 ₅	935 ₇

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Zeit	6. X. 00 2 ^h 00	7. X. 9 ^h 40	8. X. 12 ^h 00	9. X. 3 ^h 40	9. X. 1 ^h 30	9. X. 3 ^h 00	10. X. 10 ^h 00	10. X. 2 ^h 40	11. X. 12 ^h 06	11. X. 2 ^h 40
Temp.	0	0	0	0	9,09	9,57	11,22	11,73	13,30	16,50
Ändrg. in 0,01°	—	—	—	—	-39	+11	+8	+2	+4	+13

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01898	899	898	899	895 ₅	894	892 ₅	890 ₅	888	878
a_2	900	902	901	902	896 ₅	895	893	891	888	878
a_3	901	902	901	901 ₅	894	893	892	890	887	877
a_4	897	898 ₅	898	899	894	893	892	890	887	877 ₅
a_5	888	890	890	891	892 ₅	892	891	889	886	877
a_{11}	895	896	896	896 ₅	896	895 ₅	893	891	888	880
a_{12}	893	894	894 ₅	895	894	894	892 ₅	890 ₅	887	879
a_{13}	891	893	893	894	893	893 ₅	891 ₅	890	887	878
a_{14}	891	892	893	894	894	894 ₅	892	890	887	878
a_{15}	893	894	893 ₅	894	892 ₅	893	891	889	886 ₅	877 ₅
a_{16}	892	894	894	895	893 ₅	894	891 ₅	890	887	877 ₅
a_{17}	887	889 ₅	889	890	892	892 ₅	891	889	886	877
Mittel	1,01893 ₅	895 ₅	895 ₅	895 ₅	894 ₅	893 ₅	891 ₅	890 ₅	887 ₅	877 ₅
Reduc.	1,01891 ₅	893 ₅	893 ₅	894 ₅	892 ₅	892 ₅	890 ₅	888 ₅	885 ₅	876 ₅

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01921	920	921	920	890	892	891 ₅	890	887 ₅	882
354	[2123	2119	2113	2111]	915	917	908	904	899	887
361	948	950	949	950	917	918	911 ₅	908	901	884
363	959	954	953	952	903	904	901 ₅	900	897	886
364	903	904	905	907	891	893	890 ₅	888 ₅	885	875
365	[2055	2057	2059	2064]	947	944 ₅	931	926	915	905
378	884 ₅	886	884 ₅	887	841	865	874	873 ₅	877	851
O	921 ₅	923	922	923	904 ₅	905	903	901	897 ₅	885 ₅
Mittel	1,01922 ₅	922 ₅	922 ₅	923 ₅	901 ₅	904 ₅	901 ₅	898 ₅	894 ₅	881 ₅
Reduc.	1,01920 ₅	920 ₅	920 ₅	921 ₅	899 ₅	903 ₅	899 ₅	897 ₅	893 ₅	880 ₅

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01865 ₅	867	866	867	874	875	877	876 ₅	877 ₅	877 ₅
A_2	868	869 ₅	869	870	877	880	882	882	883	881
A_3	876	878	877	879	879	882	884 ₅	884	885	882
A_4	884 ₅	886	885	886	886 ₅	891 ₅	895	894 ₅	896 ₅	894
A_5	879 ₅	881	881	881 ₅	882 ₅	886	889	885	891	888
Mittel	1,01874 ₅	876 ₅	875 ₅	876 ₅	879 ₅	882 ₅	885 ₅	884 ₅	886 ₅	884 ₅
Reduc.	1,01872 ₅	874 ₅	873 ₅	875 ₅	878 ₅	881 ₅	884 ₅	883 ₅	885 ₅	883 ₅

IV. Clark'sche Elemente.

m_1	1,44938	4940 ₅	4940	4940 ₅	3980	3921	3730	3670	3493	3119
m_2	937	939	939	940	993 ₅	928	734	673	493 ₅	123
m_4	937	939	938	938 ₅	995	928	734	673	494	126
m_5	941	942	942	941	994 ₅	927	734	674	495 ₅	134
60	918	919	915	918	950	901	711 ₅	652	475	100
C_1	958	959	955	951	959	917 ₅	726	665	491	126 ₅
Mittel	1,44938 ₅	4939 ₅	4938 ₅	4938 ₅	3978 ₅	3920 ₅	3728 ₅	3667 ₅	3490 ₅	3121 ₅
Reduc.	1,44935 ₅	936 ₅	935 ₅	936 ₅	976 ₅	918 ₅	726 ₅	665 ₅	488 ₅	120 ₅

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Zeit	12. X. 00 1 ^b 48	13. X. 12 ^b 03	13. X. 2 ^b 58	14. X. 2 ^b 50	15. X. 1 ^b 00	16. X. 11 ^b 30	16. X. 2 ^b 58	17. X. 12 ^b 35	18. X. 8 ^b 25
Temp.	16,18	15,95	19,67	17,82	17,38	23,88	23,59	22,96	20,17
Ändrg. in 0,01 ^o	+3	-0 ₆	-1	-2	-1	-9	-8	-10	-5 ₆

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung.)

<i>a</i> ₁	1,01879	879 ₆	866	872 ₅	874	847	847	850	—
<i>a</i> ₂	879	879 ₆	866 ₅	873	874	847	847	849	—
<i>a</i> ₃	878	879	865 ₅	872	873	846	846 ₅	849	—
<i>a</i> ₄	879	879	866	872 ₅	875 ₅	846	847	849	—
<i>a</i> ₅	878	878	865	871	872	846	846 ₅	848	—
<i>a</i> ₁₁	880	880	867	873 ₅	874	848	848	851	—
<i>a</i> ₁₂	879	879	865 ₅	872 ₅	873	847	846 ₅	850	—
<i>a</i> ₁₃	878 ₅	878 ₅	865	872	873	846	846	849	—
<i>a</i> ₁₄	879	878 ₅	865	872	873	846	846	849	—
<i>a</i> ₁₅	878	878	865	872	872 ₅	846	846	849	861
<i>a</i> ₁₆	878	878 ₅	865	872	873	845	846	849	861 ₅
<i>a</i> ₁₇	878	879 ₅	865	872	873	846	846	849	861 ₅
Mittel	1,01878 ₆	878 ₉	865 ₅	872 ₂	873 ₂	846 ₉	846 ₅	849 ₂	861 ₅
Reduc.	1,01876 ₉	878 ₉	864 ₅	871 ₁	872 ₁	845 ₅	846 ₀	848 ₉	861 ₅

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung.)

341	1,01882	882	873	877	876 ₅	859	857	859	868
354	888	889	875	882	882	854 ₅	855	857	—
361	888	887 ₅	865 ₅	877 ₅	879	839 ₅	842	848 ₅	872
363	888	888	874	882	883	855	855	859	—
364	877	877	863	870	871	844 ₅	845	848	—
368	899	899	885 ₅	889	890	863	860	864	—
378	873	880	849	876	879	826	836	849	873
O	888	889	873	882	882 ₅	855	854 ₅	858	871
Mittel	1,01885 ₄	886 ₄	869 ₅	879 ₄	880 ₄	849 ₅	850 ₃	855 ₅	871 ₅
Reduc.	1,01883 ₇	885 ₅	868 ₅	878 ₂	879 ₂	848 ₅	850 ₁	855 ₀	870 ₅

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung.)

<i>A</i> ₁	1,01878	877	878	876 ₅	878	874 ₅	875	874	—
<i>A</i> ₂	883	883	883	883	882	880	881	881 ₅	—
<i>A</i> ₃	886	886	884 ₅	886	884	881 ₅	882	883 ₅	—
<i>A</i> ₄	898	897 ₅	896	898	897	894	894 ₅	895	—
<i>A</i> ₅	893	893	891 ₅	893	892	890	890	891 ₅	—
Mittel	1,01887 ₆	887 ₉	886 ₆	887 ₉	886 ₂	884 ₀	884 ₅	885 ₁	—
Reduc.	1,01885 ₉	886 ₄	885 ₇	886 ₂	885 ₁	883 ₂	884 ₀	884 ₈	—

IV. Clark'sche Elemente.

<i>m</i> ₂	1,43154	3182	2734	2957	3007 ₅	2194	2224	2305	2663 ₅
<i>m</i> ₃	153	181	735	956	3006	198 ₅	226	305 ₅	662
<i>m</i> ₄	153	181	738	955 ₅	3005	201	227	305	661
<i>m</i> ₅	153 ₅	181	731	969	3009	[291]	[312]	[372]	679 ₅
60	135	162	714	940	2989 ₅	174 ₅	205	289	649
<i>C</i> ₁	160 ₅	184	776	959	2991	[269]	[292]	[335]	650
Mittel	1,43151 ₅	3178 ₅	2746 ₅	2956 ₁	3001 ₃	2192 ₂	2220 ₅	2301 ₁	2660 ₅
Reduc.	1,43149 ₇	177 ₂	745 ₀	954 ₅	2999 ₉	190 ₅	219 ₅	300 ₅	2660 ₅

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Zeit	18. X. 00 12 ^b 10	18. X. 2 ^b 45	19. X. 2 ^b 00	20. X. 10 ^b 40	20. X. 1 ^b 55	21. X. 12 ^b 20	22. X. 2 ^b 20	23. X. 12 ^b 20	24. X. 12 ^b 30
Temp.	29,96	29,94	19,76	18,68	15,28	15,79	0	0	0
Äsdrng. in 0,01°	+10 ₁ -10 ₁	+0 ₁ -1 ₁	-2	-2	0	-1 ₁	-	-	-

I. Neue Cadmiumelemente (18 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01814	815	860 ₅	865	876	876	893	894	893 ₅
a_2	814	815	860	864	875	876	891	894	895
a_3	813	814	860	—	875	875	905	904	900
a_4	813 ₅	814	861	—	876	876	893	895	894
a_5	813	813	858 ₅	—	873	875	876	879	880
a_{11}	815	816	861	—	876	876	892	891	890
a_{12}	817	817 ₅	860	—	874	875	887	887	886 ₅
a_{13}	814	815	860	—	874 ₅	875	886 ₅	886	885 ₅
a_{14}	813 ₅	815	859	—	872	873	878	879	881
a_{15}	813 ₅	814	859 ₅	864 ₅	874	874 ₅	886	887	887
a_{16}	813	814	859 ₅	864 ₅	873	874 ₅	880	881	883
a_{17}	814 ₅	815	859	864	872 ₅	874	877	877 ₅	878
Mittel	1,01814 ₅	814 ₅	859 ₅	864 ₅	874 ₅	875 ₅	887 ₅	887 ₅	887 ₅
Reduc.	1,01814 ₄	814 ₄	859 ₄	864 ₄	874 ₄	875 ₄	885 ₄	886 ₄	887 ₄

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01831 ₅	831 ₅	862	869	874	879	887	1891	1895
354	822	820	870	—	887	888	[982	2043	2059]
361	805	808	893	895	915 ₅	908	960	1949	1944 ₅
363	821 ₅	823	871	—	886	888	919	935	945
364	814	814	859	—	874	874 ₅	898	897	896
368	828	827	868	—	883 ₅	886	[919	936	948]
378	784 ₅	797	883	880 ₅	899	888	935	900	893
O	819 ₅	821	870	874 ₅	886	887	924	925	921
Mittel	1,01815 ₇	817 ₇	872 ₅	879 ₇	881 ₁	887 ₃	920 ₅	916 ₃	915 ₇
Reduc.	1,01816 ₁	817 ₃	872 ₅	879 ₅	887 ₅	887 ₄	919 ₁	915 ₅	915 ₁

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01874	874	872 ₅	—	871	874	856	862	862
A_2	880	881	881	—	879	880	861	864	863
A_3	879	880	885	—	882	883	861	871	878
A_4	893 ₅	893	896	—	896	895	881	881	881
A_5	889	889	890	—	885	890	854	873	875
Mittel	1,01883 ₁	883 ₄	884 ₉	—	882 ₅	884 ₄	862 ₅	870 ₃	870 ₅
Reduc.	1,01883 ₅	883 ₅	884 ₅	—	882 ₄	884 ₅	861 ₁	869 ₉	870 ₃

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,41356	1359	2703	2845	3248	3205	4861	4954	4953 ₅
m_3	862	863	700	846	246	206	848	939	951
m_4	866	865	694	843 ₅	241	205 ₅	828	942	951
m_5	[523]	[522]	693 ₅	818 ₅	173	141	849	951	956
60	344	344 ₅	700	836	246 ₅	194	884	945	941 ₅
C_1	[464]	[466 ₅]	[625]	804 ₅	177	180	896	962	960
Mittel	1,41357 ₅	1357 ₇	2698 ₁	2832 ₂	3221 ₅	3188 ₅	4861 ₅	4948 ₅	4952 ₂
Reduc.	1,41357 ₆	357 ₃	698 ₁	832 ₅	221 ₅	188 ₅	859 ₅	947 ₄	951 ₅

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Zeit	25. X. 00 1 ^h 35	26. X. 12 ^h 15	27. X. 2 ^h 20	28. X. 10 ^h 20	29. X. 12 ^h 50	30. X. 11 ^h 40	31. X. 2 ^h 37	1. XI. 11 ^h 30	2. XI. 8 ^h 00
Temp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ändrg. in 0,01°	—	—	—	—	—	—	—	—	—

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01898	892 ₅	893	894	893	894	894	894	895
a_2	896	896 ₅	898	900	899 ₅	901	901	901 ₅	902
a_3	898	897	896	896	895	896	895 ₅	895	896
a_4	898 ₅	898 ₅	894	895	894	896	896	896	897
a_5	881 ₅	881 ₅	883	884	884	885 ₅	886	886	887
a_{11}	890	889 ₅	891	892	891	892	892	892	893
a_{12}	887	886 ₅	888	889 ₅	889	890	890 ₅	891	892
a_{13}	886	885 ₅	887	888	888	889	889	889	891
a_{14}	882	882 ₅	885	886	886	887 ₅	888	888	890
a_{15}	887	886 ₅	888	889	888	889 ₅	889 ₅	890	891
a_{16}	885	885	887	888 ₅	888	889	890	890	891
a_{17}	879	879 ₅	881 ₅	883	883	883	885	885	887

Mittel 1,01888₅ 888₅ 889₅ 890₄ 889₅ 891₅ 891₄ 891₅ 892₅Reduc. 1,01888₁ 888₅ 889₅ 890₃ 890₃ 891₁ 891₇ 891₅ 892₅

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,011901	1904	1909 ₅	1922	1916	1920	1922	1923 ₅	1926
354	[2061	2060 ₅	2058	2057	2051	2048	2046	2043	2037]
361	1942	1941	1942	1943	1942	1943	1943	1944	1945
363	951	948 ₅	951	950 ₅	949	948	948	948	947
364	898	899 ₅	902 ₅	905	906 ₅	908	908	909	911
368	[955	961 ₅	970	975	979 ₅	982 ₅	987	980	990]
378	888	887	887	887	886 ₅	888	888	888	890
O	919	919	920	919	917 ₅	918 ₅	919	918 ₅	919

Mittel 1,01916₅ 916₅ 918₅ 919₄ 919₅ 920₅ 921₅ 921₅ 923₅Reduc. 1,01916₄ 916₅ 918₅ 919₃ 919₅ 921₅ 921₅ 922₁ 923₅

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01861	860 ₅	860 ₅	861	860	861	861	861	862
A_2	862 ₅	862	862 ₅	863 ₅	862	864	864	864	865
A_3	873	873 ₅	873	874	873 ₅	875 ₅	875 ₅	875 ₅	877
A_4	880	879 ₅	880	881	880	882	882	882	884
A_5	875 ₅	874	874	875	874	875 ₅	876	876	877

Mittel 1,01870₄ 869₅ 870₅ 870₅ 869₅ 871₅ 871₇ 871₇ 873₅Reduc. 1,01870₃ 870₅ 869₅ 870₅ 870₅ 871₇ 872₅ 872₅ 873₅

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,44947	4941	4928	4930	4929	4930	4927	4929 ₅	4931
m_3	949	943 ₅	932	934 ₅	933	933	930 ₅	932 ₅	934
m_4	950	945	933	935	933 ₅	933 ₅	930 ₅	933	934
m_5	953 ₅	948 ₅	935	936	934	934	931	933	934
60	935	930 ₅	921	915	912	911 ₅	909	911	912
C_1	955 ₅	952 ₅	950 ₅	944	936	934	930	932 ₅	934

Mittel 1,44948₈ 4943₅ 4933₅ 4932₄ 4929₅ 4929₅ 4926₃ 4928₅ 4929₅Reduc. 1,44948₅ 943₅ 933₁ 932₃ 4930₅ 929₄ 826₇ 929₅ 929₅

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Zeit	2. XI. 00 2 ^h 30	3. XI. 1 ^h 55	4. XI. 12 ^h 22	5. XI. 2 ^h 52	6. XI. 2 ^h 20	6. XI. 3 ^h 05	7. XI. 12 ^h 32	7. XI. 2 ^h 45	16. XI. 2 ^h 15
Temp.	5,26	5,06	18,73	17,16	6,86	7,01	3,08	4,27	17,44
Äendr. in 0,01°	+17	-10 - 6 ₅	-2 0	-2 ₅ +1	-2 +8	-6 +4	-1 +10	+6 ₅	+2

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01893 ₅	893	866 ₅	874	894 ₅	894	899	897 ₅	870 ₅
a_2	895 ₅	895	867	874 ₅	893	893 ₅	905	902	870 ₅
a_3	892	892	866	873 ₅	900	899	919	904	870
a_4	893 ₅	893	866 ₅	874 ₅	896	895	903 ₅	901	870 ₅
a_5	890 ₅	890	865 ₅	873	886	886 ₅	892	892	870
a_{11}	894	894	868	874 ₅	893	894	896	896	871
a_{12}	894	894	868	874 ₅	890	891 ₅	893 ₅	893 ₅	871 ₅
a_{13}	893 ₅	893	866	873 ₅	891 ₅	892 ₅	894	893	869 ₅
a_{14}	893	893	866	873	890 ₅	891 ₅	891	890	869 ₅
a_{15}	892	892	866	873	890 ₅	891 ₅	895	894	869
a_{16}	893 ₅	894	866	873	890 ₅	891	892 ₅	892	869
a_{17}	890	891	866	873	889	889 ₅	891	890 ₅	869
Mittel	1,01892 ₅	892 ₅	866 ₅	873 ₇	892 ₀	892 ₅	897 ₆	895 ₅	870 ₀
Reduc.	1,01893 ₅	893 ₅	866 ₅	872 ₇	891 ₀	891 ₄	896 ₅	895 ₅	870 ₅

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01890	891	873	877	892	892	1927	1917	876
354	932 ₅	945	875	883	925	925 ₅	[2036]	[2012]	878 ₅
361	926	926	880	888	943	940	1952	1941	865 ₅
363	906 ₅	907	876	884	917	919	974 ₅	956	879 ₅
364	892	894	868	871	896 ₅	896	915	908	865
368	931	935	878	872 ₅	904	906	[935 ₅]	[926]	882
378	869	877 ₅	860 ₅	872	923	917	923	911	876
O	906 ₅	909	877	883	919 ₅	917	937	926 ₅	880
Mittel	1,01906 ₇	910 ₆	873 ₄	878 ₅	915 ₀	914 ₁	938 ₀	926 ₇	875 ₅
Reduc.	1,01907 ₄	911 ₁	873 ₇	877 ₅	915 ₀	913 ₅	938 ₅	926 ₁	875 ₅

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01866 ₅	866 ₅	874 ₅	876	867	866	865	866	873
A_2	869 ₅	870 ₅	880	882	867	867	865	867	879
A_3	875 ₅	875	883	885	866	865	876	876	880 ₅
A_4	884 ₅	884 ₅	893 ₅	896	885	884	886 ₅	885	892 ₅
A_5	879 ₅	879 ₅	889	892	869	869 ₅	870 ₅	872	888
Mittel	1,01875 ₁	875 ₂	884 ₀	886 ₂	870 ₅	870 ₃	872 ₀	879 ₂	882 ₅
Reduc.	1,01875 ₅	875 ₇	884 ₃	885 ₅	869 ₅	869 ₂	871 ₀	872 ₇	883 ₅

IV. Clark'sche Elemente.

m_3	1,44384 ₅	4396	2842	3036	4170	4167	4598	4494 ₅	2993
m_8	392	401 ₅	846 ₅	036	160	160	590	490	2995
m_4	394	401 ₅	846	086	150 ₅	153	583	488	2995
m_5	392	402	850	023	[095]	035	481 ₅	[399]	3012
60	360	374 ₅	826	020	193 ₅	184 ₅	604	485	2975
C_1	367	393 ₅	866	029	[088]	073 ₅	517	401 ₅	3001
Mittel	1,44381 ₆	4394 ₈	2846 ₁	3030 ₀	4168 ₅	4166 ₁	4593 ₇	4489 ₄	2995 ₅
Reduc.	1,44382 ₂	395 ₅	846 ₅	028 ₅	167 ₁	164 ₅	592 ₇	488 ₇	996 ₁

gegeben, da diese Angaben für die Tab. 3 von geringerer Bedeutung sind, denn die Elemente a_6 bis a_{10} befanden sich stets auf Zimmertemperatur.¹⁾ Die Temperatur der Elemente a_6 bis a_{10} ist im Kopf der Tab. 3 aufgeführt, ausserdem unter den Beobachtungszahlen der Mittelwert derselben und der nach der früher angegebenen Formel (p. 6) auf 20° umgerechnete Mittelwert.

Da dieser letztere von der Zahl 1,01860, der Formel zum Teil bis zu etwa 2 Hunderttausendtel abweicht, so wurden diese kleinen Differenzen als Reductionen an den verschiedenen Mittelwerten der Tab. 4 noch angebracht²⁾, weil ja, wie bereits auf p. 16 erwähnt, der Mittelwert aus diesen 5 Elementen den Normalwert repräsentiren soll. Auf diese Weise sind die „reducirten Mittel“ der Tab. 4 erhalten. Im Kopf der Tab. 4 sind, ausser den Reihennummern, der Anfangszeit der Beobachtungen und der Mitteltemperatur, die Aenderungen der Temperatur während der betreffenden Reihe in $\frac{1}{100}^{\circ}$ mitgeteilt. Bei Angabe nur einer solchen Zahl ist die Temperatur am Anfang und Ende der Reihe gemessen worden, bei Angabe mehrerer Zahlen entsprechend öfter.

Die Kenntnis der Constanz der Temperatur während der Messungsreihe ist vor allem für die Clarkelemente von Wichtigkeit wegen ihres grossen Temperaturcoefficienten. Meist sind indes die Aenderungen so klein, dass sie das Resultat nicht wesentlich beeinflussen können.

Die bei 0° angestellten Versuche wurden über eine längere Zeit ausgedehnt, um etwaige Aenderungen bei den Elementen zu constatiren (vgl. Tab. 4, Reihe 4 bis 14 vom 1. X. bis 9. X. 1900 und Reihe 36 bis 47 vom 22. X. bis 2. XI.).

Reihe 4 und 5 kommen für die Clarkelemente nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur von 0° noch nicht erreicht hatte.³⁾ Immerhin ist es bei diesen Reihen

1) Bei den Reihen 4 bis 10 standen diese Elemente, von Luft umgeben, in einem mit Thermometer versehenen Holzkasten, bei allen folgenden Reihen in einem Petroleumbad.

2) Bei den Clarkelementen mit 1,4 multiplicirt.

3) Der Zinkkasten a von Fig. 1 war bei diesen zwei Reihen nicht ganz von Eis umgeben.

interessant, dass die Cadmiumelemente der Gruppe I zur selben Zeit schon fast genau richtig sind.

In Reihe 7 haben die Clarkelemente ihren definitiven Wert ziemlich erreicht. In den Reihen 8 und 9 zeigt die elektromotorische Kraft derselben ein Maximum; diese Erscheinung tritt bei der späteren Wiederholung der Messungen bei 0° (Reihe 37 und 38) noch deutlicher hervor. Die erste Reihe (36) kommt hier für die Clarkelemente ebenfalls nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur 0° noch nicht ganz angenommen hatte. Bei der grossen Wärmecapacität des Apparates dauerte es nämlich lange Zeit, bis die Temperatur endgültig erreicht war.

Die mit *a* bezeichneten Cadmiumelemente zeigen bei 0° keine so gute Uebereinstimmung wie bei Zimmertemperatur; die Abweichungen gehen hier etwa bis zu 1 Zehntausendtel vom Mittel. Der Mittelwert der Elemente steigt bei beiden Serien langsam um etwas weniger als 1 Zehntausendtel an.

Besonders wichtig aber ist es, dass keines der neuen 17 Cadmiumelemente mit 13 proc. Amalgam (Gruppe I u. III) bei 0° eine bemerkenswerte Unregelmässigkeit zeigt von der Art, wie es bei den älteren Elementen mit 14,3 proc. Amalgam der Fall ist.

Bei den älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) ist bemerkenswert, dass die Elemente, welche schon früher die grösste Abweichung zeigten (Nr. 354 u. 368; vgl. p. 13), dieselbe Erscheinung wieder ergeben; bei den Reihen 36 bis 47 ist die Abweichung indessen erheblich geringer als bei der ersten Abkühlung auf 0°. Bei der ersten Serie von 0° ist Nr. 354 etwa 2,0 Tausendtel zu gross, bei der zweiten 1,4, ferner Nr. 368 bei der ersten Serie 1,3, bei der zweiten 0,6 Tausendtel; in beiden Fällen ist die Abweichung bei der zweiten Serie um etwa $\frac{1}{2}$ Tausendtel geringer. Element Nr. 354 zeigt in beiden Serien ein Maximum der elektromotorischen Kraft bald nach der Abkühlung auf 0° (ähnlich wie es bei den Clarkelementen der Fall ist); bei Nr. 368 wächst die elektromotorische Kraft dauernd um einige Zehntausendtel. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen weit geringere Abweichungen; keines derselben wäre auch bei 0° als unbrauchbar zu bezeichnen. Im übrigen zeigen sie sehr

verschiedenartiges Verhalten, das aber für dasselbe Element in beiden Serien ziemlich übereinstimmend ist.

Die Endwerte der einzelnen Elemente in Reihe 14 und Reihe 47 sind mit Ausnahme der zwei stark abweichenden Elemente in recht guter Uebereinstimmung (grösste Abweichung 5 Hunderttausendtel).

Zur Ableitung der Mittelwerte für die verschiedenen Elementengruppen bei 0° wurden die Reihen 4, 5, 6 und 36 aus den bereits erwähnten Gründen ausgeschlossen; ferner wurden hierbei in Gruppe II die abweichenden Elemente Nr. 354 und Nr. 368 nicht benutzt. Die Mittelwerte der Reihen 7 bis 14 und 37 bis 47 stimmen übrigens nahe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Reihe	7 bis 14	37 bis 47	Mittel
Gruppe I:	Cadm.-Elem. (18 % Am., ges. Lös.)	1,01891 ₅	889 ₅	890 ₅	
"	II: " " (14,3% " " " ")	921 ₇	918 ₅	920 ₅	
"	III: " " (18 % " unges. ")	872 ₅	870 ₅	872 ₅	
"	IV: Clark'sche Elemente	1,44936 ₅	936 ₅	936 ₅	

Nach der ersten Serie bei 0° wurden die Elemente, so schnell es bei der grossen Wärmecapazität des Apparates möglich war, auf etwa 10° gebracht, was besonders für die bei 0° stark abweichenden Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam von Interesse war (Reihe 15 u. 16). Diese Elemente, Nr. 354 und 368, sind bei 9 bis 10° nur noch 1,5 bez. 4 Zehntausendtel grösser als der Mittelwert der Gruppe II. Da Nr. 368 auch bei Zimmertemperatur um etwa 1 Zehntausendtel zu hoch ist, so bleibt für dieses Element bei etwa 10° noch eine Abweichung von rund 3 Zehntausendtel von der Temperaturformel übrig. Für die meisten Messungen wäre es also als Normal noch gut zu verwenden; für Messungen, welche eine grössere Genauigkeit beanspruchen, ist man übrigens nicht genötigt, Elemente mit 14,3 proc. Cadmiumamalgam gerade bei 10° zu verwenden, sondern man wird sie besser auf Zimmertemperatur bringen, bei der sie sich völlig normal verhalten. Die Frage, von welcher Temperatur an die stark abweichenden Elemente zu benutzen sind, lässt sich natürlich nicht scharf entscheiden, da dies von dem verlangten Grade der Genauigkeit abhängt und da die Abweichungen mit wachsender Temperatur sich stetig der Null nähern. Auch wird man

in solchen Fällen als Normalwert das Mittel mehrerer Elemente wählen, wobei derartige Unregelmässigkeiten bedeutend verringert werden. In diesem Fall ist z. B. der Mittelwert der 8 Elemente mit 14,3 proc. Amalgam bei 10° nur um etwa 1 Zehntausendtel höher als der von Gruppe I. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen bei 10° ebenfalls nur noch geringe Abweichungen vom Mittelwert, wenn man ihre Abweichung bei Zimmertemperatur noch in Rücksicht zieht.

Das Element Nr. 368 ist bereits im Jahre 1896 eingehend bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden (von -16 bis $+40^{\circ}$). Es zeigte damals ein ähnliches Verhalten bei tieferen Temperaturen wie jetzt; durch Erwärmen desselben auf über 40° war es damals gelungen, das Element bei 0° normal zu erhalten, doch wurde es nachher von selbst wieder anomal.

Für die Berechnung der Resultate wurde nur Reihe 16 benutzt, da Reihe 15 zu schnell nach der Temperaturerhöhung beobachtet wurde und da auch die Temperaturänderung während der Reihe ziemlich erheblich war (etwa $0,4^{\circ}$).

In den folgenden Reihen 17 bis 31 wird die Temperatur in kleineren Stufen allmählich bis auf etwa 30° erhöht, dann wird in den Reihen 32 bis 35 nochmals bei Zimmertemperatur gemessen.

Für die Cadmiumelemente wurden die Reihen Nr. 29 und 33, da sie unvollständig sind, ausgeschlossen; für die Clark-elemente ebenso die Reihen Nr. 23, 29, 32, 33 und 34, die meistens schnell nach der Aenderung der Temperatur des Bades beobachtet wurden. Bei dem grossen Temperaturcoefficienten (bei 20° etwa 25 mal so gross als derjenige der Cadmium-elemente mit gesättigter Lösung) und der starken thermischen Nachwirkung der Clark'schen Elemente war in der Auswahl der Reihen eine gewisse Vorsicht geboten.

Die Ausschliessung der Reihen ist bereits vor der Zusammenstellung der Resultate aus inneren Gründen erfolgt. Bei den Clarkelementen betrifft sie meist die erste der Reihen, die nach einer grösseren Temperaturänderung angestellt war. Man darf annehmen, dass bei der zweiten und den folgenden Reihen der endgültige Wert der elektromotorischen Kraft sicherer erreicht sein wird, besonders da schon eine Zeit lang vor Beobachtung

der ersten Reihe einer Temperaturgruppe die Temperatur nach Möglichkeit constant gehalten wurde. Bei unserer Versuchsanordnung war es allerdings für die hohen Temperaturen nicht möglich, diese von einem zum anderen Tage constant zu halten; die Temperatur ging in diesem Falle bis zum nächsten Tag wieder um einige Grade zurück.

Uebrigens stimmen auch die ausgeschlossenen Reihen in den meisten Fällen mit dem Formelwert recht befriedigend, wie man sich aus Tab. 4 im Verein mit den Tab. 5 und 6 überzeugen kann. Nur bei den sofort nach der Temperaturänderung angestellten Reihen ergeben sich grössere Abweichungen (z. B. Reihe 23).

Einige Clarkelemente zeigen eine besonders starke thermische Nachwirkung; es sind dies die Elemente m_3 und C_1 in den Reihen 26 bis 28, 30 und 31, sowie C_1 in Reihe 32. Diese Elemente wurden deshalb in den erwähnten Reihen ausgeschlossen, da sie offenbar ihren richtigen Wert noch nicht angenommen hatten, während sie bei den lange Zeit dauernden Messungen bei 0° kein auffallendes Verhalten zeigten. Ein besonderer Grund hierfür ist nicht recht ersichtlich, vielleicht ist er darin zu suchen, dass die Krystalle fest zusammengewachsen und mit nur wenig Lösung durchfeuchtet waren.

Nach der zweiten Messungsserie bei 0° (Reihe 36 bis 47), die bereits besprochen ist, wurden noch je zwei Reihen bei etwa 5° , 18° , 7° und 3 bis 4° beobachtet, um namentlich noch einige Temperaturen zwischen 0° und 10° zu erhalten. Die letzte Reihe 56 bei Zimmertemperatur wurde am 16. XI. 1900 gemessen, nachdem sich die Elemente längere Zeit auf dieser Temperatur befunden hatten. Zuletzt waren sie am 7. XI. auf 4° abgekühlt und gleich darauf wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden.

Für die Mittelbildung sind bei den Cadmiumelementen in Gruppe II in Reihe 54 und 55 (3 bis 4°) wieder die Elemente Nr. 354 und 368 wegen ihres abnormen Verhaltens bei tieferen Temperaturen ausgeschlossen. Ebenso wurden in Gruppe IV die Clarkelemente Nr. 60 und C_1 , die auch bei hoher Temperatur eine auffallend grosse thermische Nachwirkung zeigten, in den Reihen 52 bis 54 (7° und 3 bis 4°) nicht zur Mittelbildung

herangezogen. Bei dieser Gruppe sind für die späteren Betrachtungen aus den früher bereits angegebenen Gründen die Reihen 50 und 52 bis 55 nicht berücksichtigt worden.

Reihe 56, die nach längerem Verweilen der Elemente auf Zimmertemperatur angestellt ist, gestattet deshalb eine directe Vergleichung mit den Reihen 1 bis 3. Die auf 20°C reducirten Mittelwerte sind:

Für die Elemente a_6 bis a_{10} (Tab. 3)	1,01859,
„ „ übrigen Elemente a (Tab. 4, Gr. I)	861,
Gesamtmittel	1,01860,

Für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) 1,01866.

Das Mittel der Elemente der Gruppe II ist also um sechs Hunderttausendtel höher als dasjenige aller mit a bezeichneten Elemente, und das Mittel a_6 bis a_{10} um ein Hunderttausendtel kleiner als das Gesamtmittel. Dies Resultat ist identisch dasselbe, wie bei den Reihen 1 bis 3 (vgl. p. 18 u. 19).

Die Elemente der Tab. 4 haben sich also trotz der wiederholten Abkühlung und Erwärmung zwischen den Temperaturen 0° und 30° gegen die Elemente a_6 bis a_{10} der Tab. 3, die stets auf Zimmertemperatur gehalten wurden, in keiner Weise relativ geändert.

Für eine möglichst scharfe Ermittlung der Temperaturcoefficienten würde es jedenfalls zweckmässiger sein, eine geringe Zahl von Elementen jeder Sorte unter continuirlicher Aenderung der Temperatur aufwärts und abwärts bei genau denselben Punkten zu messen. Uns lag aber gerade daran, eine grosse Zahl von Elementen in ganz unregelmässiger Weise, ähnlich wie dies auch im praktischen Gebrauch der Fall sein wird, grossen Temperaturänderungen zu unterwerfen, um so unter möglichst ungünstigen Umständen die verschiedenen Elementensorten zu studiren. Dieser Gesichtspunkt darf für die folgenden Betrachtungen nicht ausser acht gelassen werden; übrigens bestätigen die vorstehenden Messungen, wie nunmehr gezeigt werden soll, die früher aufgestellten Temperaturformeln in erfreulicher Weise.

Prüfung der früher aufgestellten Temperaturformeln. Die vorstehend ausführlich besprochenen Versuche bei verschiedenen Temperaturen sollen nunmehr dazu dienen, zu prüfen, inwieweit die früher für das Cadmiumelement mit 14,3 proc. Amalgam und für das Clarkelement aufgestellten Temperaturformeln (vgl. p. 6) die neueren Versuche darzustellen geeignet sind.

In Tab. 5 sind die Resultate für die verschiedenen Sorten von Cadmiumelementen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Cadmiumelemente. Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5	6	7	8
Reihe	Temp. ° C.	Gruppe III	Gruppe I	Gruppe II	Berechnet nach der Formel	Abweichungen Beob.-Ber. 10 ⁻⁵ Volt	
						Gr. I ¹⁾	Gr. II ²⁾
(7—14) (37—47)	0	1,01872	890 ₅	920 ₅	910	-21 ₅	+2 ₅
(54, 55)	3,67	872 ₅	896	982	905	-11	+19
(48, 49)	5,16	876	898 ₅	909 ₅	902	-10 ₅	-0 ₅
(52, 53)	6,93	869 ₅	891	914	898 ₅	-9 ₅	+7 ₅
16	9,57	881 ₅	892	903 ₅	892 ₅	-2 ₅	+3
(17, 18)	11,47	883 ₅	889 ₅	898 ₅	887 ₅	0	+3
19	13,30	885	885 ₅	893 ₅	882 ₅	+1	+3
(20—22) (34, 35)	15,87	884 ₅	876	885 ₅	874 ₅	-0 ₅	+3
(1—3) (24, 25)	17,66	885	870 ₅	876 ₅	868 ₅	0	0
(50, 51) 56							
(23, 32)	19,71	885 ₅	862	870 ₅	861	-1	+1 ₅
(26—28)	23,46	884	847	851 ₅	846	-1	-2 ₅
(30, 31)	29,95	883 ₅	844 ₅	816 ₅	816	-3 ₅	-7 ₅

Um das Beobachtungsmaterial übersichtlicher anordnen zu können und um die durch das Zurückbleiben der elektromotorischen Kraft hinter der Temperatur entstehenden Fehler zu verringern, sind alle Versuche gemittelt worden, die nahe bei derselben Temperatur angestellt sind, wie aus Spalte 1

1) Abzüglich einer Constanten von 0,00002 Volt.

2) Abzüglich einer Constanten von 0,00008 Volt.

hervorgeht; die durch eine Klammer zusammengefassten Reihen sind dabei besonders gemittelt. Ausgeschlossen wurden nur die Reihen 4 bis 6 und 36 bei 0° und 15 bei 9° aus bereits angegebenen Gründen.

Die Spalte 2 enthält die Mitteltemperatur der in Spalte 1 stehenden Versuchsreihen und in den Spalten 3 bis 5 sind die entsprechenden, aus den Einzelwerten von Tab. 4 gebildeten mittleren elektromotorischen Kräfte für die Elemente der Gruppen III, I und II aufgeführt. Die nach der eben erwähnten Formel berechneten Werte bilden die Spalte 6 und in den beiden letzten Spalten findet man die Differenzen der beobachteten und der berechneten Werte in hunderttausendtel Volt und zwar in Spalte 7 für die neuen Cadmiumelemente (Gruppe I von Tab. 4), in Spalte 8 für die alten (Gruppe II). Hierbei ist für die Elemente der Gruppe I eine Constante von $+0,000\,02$ Volt, für diejenigen von Gruppe II eine solche von $+0,000\,08$ Volt in Abzug gebracht; mit anderen Worten, man hat zur Prüfung der Gültigkeit der Temperaturformel die Curve, die sich den beobachteten Werten am besten anschliesst, mit der durch die Formel gegebenen bei 20° C. zur Deckung gebracht.

Betrachten wir nun zunächst die Abweichungen für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam, für die allein bisher eine Formel abgeleitet worden ist, so tritt nur bei einem Punkte eine Abweichung von nahezu $0,0002$ Volt zwischen Beobachtung und Formel (bei $3,67^\circ$) auf. Bei fast allen anderen Punkten liegen die Abweichungen unter $0,000\,05$ Volt, eine Uebereinstimmung, wie sie wohl besser kaum erwartet werden konnte. Dass die grösste Abweichung gerade in der Nähe von 0° liegt, hängt natürlich damit zusammen, dass nicht alle Elemente, die ein unregelmässiges Verhalten in der Nähe von 0° zeigen, bei der Mittelbildung ausgeschlossen wurden, sondern nur die beiden am stärksten abweichenden Elemente Nr. 354 und 368.

Für die 13 proc. Elemente (Gruppe I) ergibt sich das Resultat, dass in dem Bereich von $+10^\circ$ bis $+30^\circ$ die Beobachtungen durch die Formel noch besser dargestellt werden, als dies für die vorher besprochenen Elemente der Fall ist. Unter 10° zeigt sich allerdings eine systematische Differenz,

die bei 0° aber auch erst 0,0002 Volt erreicht. Wir haben indessen jetzt noch davon abgesehen, aus den Beobachtungen eine das ganze Intervall von 0° bis 30° umfassende neue Formel für die 13 proc. Elemente abzuleiten, da ja in dem praktisch allein wichtigen Intervall die alte Formel vollkommen genügt und wir ausserdem die Temperaturcoefficienten von Cadmiumelementen mit verschieden concentrirten Amalgamen noch ausführlicher zu verfolgen gedenken.

Ueber das Verhalten der Weston'schen Elemente mit bei $+4^{\circ}$ C. gesättigter Cadmiumsulfatlösung geht aus der Tab. 5 (Spalte 3) hervor, dass, wie zum Teil bereits bekannt, die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur

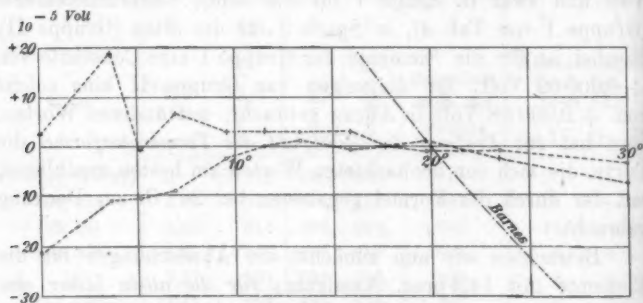


Fig. 2.

Cadmiumelemente. Abweichung der Gruppe I (○) und Gruppe II (+) von der Temperaturformel.

zwischen $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ ausserordentlich klein ist. Nach tieferen Temperaturen hin nimmt die elektromotorische Kraft für die von uns untersuchten Elemente deutlich ab; allerdings geben hier die Beobachtungen keine glatt verlaufende Curve. Es scheint so, als ob die Temperaturcurve für diese Elemente etwa bei Zimmertemperatur ein Maximum hätte.

In Fig. 2 sind die beiden letzten Spalten der Tab. 5 in grossem Maassstabe als Function der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturcurve für die im nächsten Abschnitt besprochenen 12 proc. Elemente liegt, soweit man aus den bis jetzt vorliegenden Versuchen schliessen kann, noch etwas tiefer als diejenige der 13 proc. Elemente (vgl. p. 44). Es ist ferner

die von Hrn. Barnes für das 14,3 proc. Element kürzlich veröffentlichte Temperaturformel¹⁾

$$E_t = E_{15} - 0,000\,086 (t - 15^\circ) \text{ Volt}$$

in Fig. 2 eingezeichnet und somit von neuem nachgewiesen, dass der Barnes'sche Temperaturcoefficient mehr als doppelt so gross ist, als der richtige Wert.

In ähnlicher Weise, wie in Tab. 5 und Fig. 2 sind die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen für das Clark'sche Element in Tab. 6 zusammengestellt und in Fig. 3 aufgetragen.

Tabelle 6.

Clark'sche Elemente. Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5
Reihe	Temp. ° C.	Beobachtet Gruppe IV	Berechnet nach der Formel	Abweich. ²⁾ Beob.-Ber. 10 ⁻⁵ Volt
(7-14) (37-47)	0	1,44936	[4921]	[+4]
(48, 49)	5,16	4389	4388	-5
16	9,57	3918	3906	+1
17	11,22	3726	3720	-5
18	11,73	3666	3662	-7
19	13,30	3488	3480	-3
(21, 22), 35	15,93	3176	3168	-3
20	16,50	3120	3100	+9
51	17,16	3029	3020	-2
(25, 56) (1-3)	17,53	2988	2974	+3
24	17,82	2955	2939	+5
28	22,96	2301	2288	+2
(26, 27)	23,71	2205	2190	+4
(30, 31)	29,95	1857	1845	+1

Die Gesichtspunkte, die hierbei zum Ausschluss noch einiger anderer Reihen als wie bei den Cadmiumelementen führten, sind p. 31 ausführlich auseinander gesetzt. Auch ist

1) C. Barnes, Journ. of phys. Chem. 4. p. 339. 1900. Die Formel soll zwischen 415° und 40° C. gelten.

2) Abzüglich einer Constanten von 11×10^{-5} Volt. Die Formel soll zwischen +15° und +40° C. gelten.

die Gruppierung der Reihen in Tab. 6 naturgemäss eine etwas andere als in Tab. 5, da Versuche bei einander nahe liegenden Temperaturen, die für die Cadmiumelemente unbedenklich gemittelt werden konnten, hier einzeln aufgeführt werden mussten (vgl. z. B. die Reihen 17 und 18).

In der Spalte 5 von Tab. 6 sind wieder die Differenzen „Beobachtet minus Berechnet“ mitgeteilt unter Abzug einer Constanten von 11×10^{-5} Volt, um die Formelcurve mit der die beobachteten Werte am besten darstellenden Curve bei 15°C. zur Deckung zu bringen.

Der Punkt 0° ist nicht direct nach der auf p. 6 aufgeführten Formel für das Clarkelement, sondern unter Be-

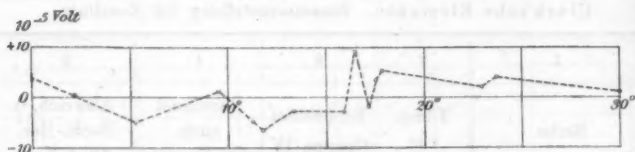


Fig. 3.

Clarkelemente. Abweichung von der Temperaturformel.

nutzung der beobachteten Differenz $\text{Cl}_0 - \text{Cl}_{15} = 0,01641$ Volt (vgl. p. 46) und dem Wert $1,4328_0$ für 15° berechnet, da hierdurch für diesen Punkt eine richtigere Zahl erhalten wird als nach der Formel. Von 5° ab ist die letztere zu Grunde gelegt, wodurch allerdings eine kleine Discontinuität hervorgerufen wird, die aber bei der Temperatur von 5° wenige Hunderttausendtel nicht übersteigen kann (vgl. hierzu Jaeger und Kahle, l. c. p. 170).

Es ist nicht zu verwundern, dass die Abweichungen zwischen Beobachtung und Formel bei den Clarkelementen etwas grösser sind und unregelmässiger verlaufen als bei den Cadmiumelementen. Immerhin kann auch hier die Uebereinstimmung, da nirgends der Betrag von $0,0001$ Volt erreicht wird, als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Verhältnis von Clark- zu Cadmiumelementen. Zum Schluss seien noch die Verhältniszahlen zusammengestellt, die aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen für die Beziehung des Clarkelementes zu den Cadmiumelementen folgen.

Es ergibt sich unter Benutzung der Tab. 5 u. 6 das Mittel

der 13 proc. Cadmiumelemente bei 20° zu 1,01862 Volt

„ 14,3 proc. „ „ 20° „ 1,01868 „

Mittel zu 1,01865 Volt

„ Clarkelemente bei 0° zu 1,44936 „

„ „ 15° „ 1,43291 „

also

$$Cl_{0^{\circ}} : Cd_{20^{\circ}} = 1,42282$$

$$Cl_{15^{\circ}} : Cd_{20^{\circ}} = 1,40667_6$$

$$Cl_{0^{\circ}} - Cl_{15^{\circ}} = 0,01645 \text{ Volt.}$$

III. Herstellung von neuen Elementen Ende 1900.

Ende November 1900 stellten wir die folgenden 40 H-förmigen Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) her:

1. 20 Elemente (β_1 bis β_{20}) mit 13 proc. Cadmiumamalgam (13 T. Cd in 100 T. Amalgam). 2. 20 Elemente (β_1 bis β_{20}) mit 12 proc. Amalgam.

Abgesehen vom Gehalt des Cadmiumamalgams wurden die 40 Elemente vollständig identisch zusammengesetzt.

Die Elemente mit 12 proc. Amalgam sollten dazu dienen, weitere Erfahrungen über das Verhalten verschieden concentrirter Cadmiumamalgame, namentlich in der Nähe von 0°, zu sammeln. Die Wahl dieses Amalgams war um so unbedenklicher, als nach den früheren Untersuchungen (vgl. p. 3) die elektromotorische Kraft des Elementes bei gewöhnlicher Temperatur hierdurch nicht merkbar beeinflusst werden konnte, während andererseits zu erwarten war, dass die innere Uebereinstimmung der Elemente eine ebenso gute sein würde, als für diejenigen mit 13 proc. Amalgam. Die im Folgenden beschriebenen Versuche liefern dafür eine vollkommene Bestätigung.

Diese Versuche beschränken sich auf die mehrmalige Vergleichung der Elemente untereinander bald nach ihrer Zusammensetzung und auf ihr Verhalten bei 0°. Es ist für später in Aussicht genommen, den Temperaturcoefficienten der Elemente mit 12 proc. und 13 proc. Amalgam unter Zuziehung von noch verdünnteren Amalgamen bis zum Gefrierpunkt der

Cadmiumsulfatlösung (etwa -16°C.) hinab zu verfolgen, um festzustellen, ob der bei 0° gefundene Unterschied in der elektromotorischen Kraft beider Elementensorten (vgl. Tab. 10) sich in tieferen Temperaturen noch vergrössert. Hier kam es nur darauf an, die im vorigen Abschnitt bereits bewiesene Thatsache nochmals an Hand einer grossen Zahl von neu hergestellten Elementen zu bestätigen, dass nämlich die in der Nähe von 0° auftretenden Unregelmässigkeiten lediglich durch eine zu hohe Concentration des Cadmiumamalgams bedingt sind.

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, die in ihrer Einrichtung und Bedeutung vollkommen der Tab. 3 entspricht, sind auch die Messungen dieses Abschnittes auf dasselbe Normal bezogen wie die des vorigen, d. h. auf den Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10} , die sich in einem besonderen kleinen Petroleumbad befanden. Die zu messenden Elemente b_1 bis b_{30} und β_1 bis β_{20} waren, eng zusammengedrängt, in einem geräumigeren Petroleumbad untergebracht, dessen Flüssigkeit durch zwei kräftige Turbinenrührer durcheinander gemischt und dessen Temperatur an zwei Thermometern abgelesen wurde.

Tabelle 7.

Elemente a_3 bis a_{10} bei Zimmertemperatur.

Reihe	1	2	3	9
Temp.	18,6°	16,6	18,7	19,8
a_{10}	1,01865	872	865	861
a_9	863 ₅	871	864	860
a_8	865	872 ₅	864 ₅	860
a_7	866 ₅	875	866	861
a_6	866	874	865	860
Mittel	1,01865 ₂	872 ₅	864 ₅	860 ₄
auf 20°C. reducirt	1,01860 ₁	860 ₇	860 ₁	859 ₅

Die Tab. 8 enthält in vier 2 Monate umfassenden Reihen die Messungen bei Zimmertemperatur.

Tabelle 8.

Elemente b_1 bis b_{20} und β_1 bis β_{20} bei Zimmertemperatur.

Elemente mit 13 proc. Amalgam.					Elemente mit 12 proc. Amalgam.				
Reihe	1	2	3	9	Reihe	1	2	3	9
Datum	28. XI. 1900	3. XII. 1900	15. XII. 1900	31. I. 1901	Datum	28. XI. 1900	3. XII. 1900	15. XII. 1900	31. I. 1901
Temp.	18,2°	17,2°	18,9°	19,9°	Temp.	18,3°	17,3°	19,0°	19,9°
b_1	1,01 901	902 ₅	892	884	β_1	1,01 898	900 ₅	889	881
b_2	900	901 ₅	891	883 ₅	β_2	896 ₅	899	888	880 ₅
b_3	899 ₅	901	890 ₅	883	β_3	896	899	888	880 ₅
b_4	900 ₅	902	891 ₅	883	β_4	894	896 ₅	886	879
b_5	898	900	890	882	β_5	896	898	887	880
b_6	899	900	890	882	β_6	894	896 ₅	886	879
b_7	899	901	891	882 ₅	β_7	895	897 ₅	886 ₅	880
b_8	900	901	891	882 ₅	β_8	894	897	886	880
b_9	896 ₅	899	890	881	β_9	895	898	886 ₅	880
b_{10}	898	901	890	881 ₅	β_{10}	896 ₅	899	887 ₅	881
b_{11}	898	901	890	882	β_{11}	896	898	887	880
b_{12}	898	901	890	881 ₅	β_{12}	895 ₅	897 ₅	887	880
b_{13}	898 ₅	901	891	882	β_{13}	896 ₅	898	887 ₅	880
b_{14}	900	902	891 ₅	882	β_{14}	896	898	887 ₅	880
b_{15}	900	901 ₅	892	882	β_{15}	895 ₅	898	887	880
b_{16}	898	900	890	881 ₅	β_{16}	897	899	887 ₅	880 ₅
b_{17}	896	899 ₅	889 ₅	881 ₅	β_{17}	896 ₅	899	887 ₅	880 ₅
b_{18}	897 ₅	900	889 ₅	881	β_{18}	899	900 ₅	888 ₅	880 ₅
b_{19}	898	901	890 ₅	882 ₅	β_{19}	897	899	887 ₅	880
b_{20}	897	899 ₅	889 ₅	881	β_{20}	897	899	887	880
Mittel	1,01 898 ₅	900 ₅	890 ₅	882 ₁	Mittel	1,01 896 ₅	898 ₄	887 ₂	880 ₁
auf 20° C. reducirt	1,01 891 ₅	890 ₅	886 ₂	882 ₁	auf 20° C. reducirt	1,01 889 ₇	887 ₉	883 ₄	880 ₁

Die erste Messungsreihe am 28. XI. fand etwa 8 Tage nach dem Zusammensetzen der Elemente statt. Eine Discussion der Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur soll erst nach der Besprechung der Versuche bei 0° stattfinden.

Für die Messungen bei 0° wurde wieder der in Fig. 1 abgebildete Thermostat benutzt. Da der Zinkkasten *a* nicht Raum genug bot für die gleichzeitige Untersuchung aller Elemente (ausser den oben erwähnten 40 Elementen wurden noch

ca. 20 Versuchselemente bei 0° gemessen, auf die hier nicht näher eingegangen wird), so mussten die Beobachtungen in zwei Gruppen A und B vom 9. I. bis 12. I. bez. vom 16. I. bis 21. I. 1901 vorgenommen werden (Tab. 10). Bei der Messung am 9. I. standen die Elemente seit ca. 48 Stunden, bei der vom 16. I. seit ca. 50 Stunden in Eis.

Tabelle 9.
Elemente a_1 bis a_{10} bei Zimmertemperatur.

Gruppe A.			Gruppe B.			
Reihe	4	5	Reihe	6	7	8
Datum	9. I. 01	12. I. 01	Datum	16. I. 01	19. I. 01	21. I. 01
Temp.	19,2°	18,6°	Temp.	18,5°	16,8°	15,6°
a_{10}	1,01863	865	a_5	1,01865 ₅	871 ₅	875 ₅
a_9	861 ₅	864	a_4	868 ₅	875	880
a_8	861 ₅	863 ₅	a_3	868	875	880
a_7	863	865	a_2	868 ₅	875	880
a_6	862	864	a_1	868	875	880
Mittel	1,01862 ₂	864 ₂	Mittel	1,01867 ₇	874 ₂	879 ₁
auf 20° C. reducirt	1,01859 ₂	859 ₂	auf 20° C. reducirt	1,01863 ₇	864 ₂	865 ₁

Für die Gruppe A wurde als Normal in der gewöhnlichen Weise der Mittelwert von a_{10} bis a_6 unmittelbar benutzt (vgl. Tab. 9). Bei der Gruppe B dagegen hielten wir es für rätlich, die Elemente a_{10} bis a_6 selbst auf 0° zu bringen, einmal um die Zahl der bei 0° untersuchten Elemente noch um 5 Stück zu vermehren, hauptsächlich aber, um allen Einwänden zu begegnen, da ja diese 5 Elemente die Messungsgrundlage fast der ganzen Arbeit bilden.

Bei der Gruppe B wurde deshalb zunächst das Mittel aus den auf Zimmertemperatur befindlichen Elementen a_5 bis a_1 als Normal benutzt (vgl. Tab. 9). Durch vier besondere Vergleichsreihen, deren Mitteilung hier unterbleiben kann, ergab sich, dass das Mittel aus a_5 bis a_1 um $15 \cdot 10^{-6}$ Volt höher war als das Mittel aus a_{10} bis a_6 .¹⁾ Diese sehr kleine Correction

1) Die Reihen 1 bis 3 und 56 der Tab. 4 geben identisch dasselbe Resultat für diese Beziehung.

ist bei den auf 20° reducirten Mitteln von Gruppe B der Tab. 9 berücksichtigt, sodass auch die reducirten Mittelwerte der Gruppe B in Tab. 10 sich auf den allen übrigen Messungen zu Grunde liegenden Normalwert beziehen.

Tabelle 10.

Elemente b_1 bis b_{20} , β_1 bis β_{20} und a_6 bis a_{16} bei 0°.

Gruppe A					Gruppe B				
Reihe	4	5		4	5	Reihe	6	7	8
Datum	9. I. 01	12. I. 01		9. I. 01	12. I. 01	Datum	16. I. 01	19. I. 01	21. I. 01
Temp.	0°	0°		0°	0°	Temp.	0°	0°	0°
b_1	1,01929 ₅	928 ₅		β_6 1,01916 ₅	916	a_6	1,01890 ₅	892	893
b_2	925 ₅	924		β_7 916 ₅	916	a_7	890	892	893
b_3	932	928		β_8 915	916	a_8	882	885	887
b_4	929 ₅	928		β_9 915	915	a_9	880 ₅	885	886
b_5	922	921		β_{10} 916	916	a_{10}	876	881	882 ₅
b_6	929 ₅	927		β_{11} 918	918	Mittel	1,01883 ₅	887 ₅	888 ₅
b_7	923 ₅	922		β_{12} 915	916				
b_8	930 ₅	929		β_{13} 916 ₅	917	Reduc.	1,01880 ₁	882 ₇	883 ₂
b_9	927	925		β_{14} 917	917				
b_{10}	927	925		β_{15} 915	916	β_1	1,01920	921	921 ₅
b_{11}	929 ₅	927 ₅		β_{16} 918	918				
b_{12}	922	922		β_{17} 916 ₅	917	β_2	920	921	921
b_{13}	929	927		β_{18} 915	916	β_3	920	921	921
b_{14}	927	926		β_{19} 909 ₅	913	β_4	917 ₅	919	920
b_{15}	926	925		β_{20} 917	917	β_5	918	919	920
Mittel	1,01927 ₃	925 ₇		1,01915 ₅	916 ₅	Mittel	1,01919 ₁	920 ₅	920 ₇
Reduc.	1,01928 ₁	926 ₅		1,01916 ₅	917 ₁	Reduc.	1,01915 ₄	915 ₅	915 ₅
						b_{16}	1,01926	926	928
						b_{17}	922	924	925
						b_{18}	925	926	927
						b_{19}	927	927	928 ₅
						b_{20}	918 ₅	921	922
						Mittel	1,01923 ₇	924 ₅	926 ₁
						Reduc.	1,01920 ₅	920 ₅	921 ₅

Aus den Tab. 8 und 10 ergeben sich nun die folgenden Resultate:

Die Uebereinstimmung der neu hergestellten Elemente untereinander ist eine ebenso gute, wie sie früher an Elementen mit 13 proc. Amalgam beobachtet worden war, d. h. die Abweichungen vom Mittel übersteigen nicht 1 bis 2 hunderttausendtel Volt (vgl. z. B. Tab. 8 Reihe 9).

Dabei unterscheidet sich die elektromotorische Kraft der 12 proc. Elemente von der der 13 proc. bei Zimmertemperatur nicht mehr, als die Elemente einer Sorte voneinander abweichen. Der Mittelwert der ersteren ist 2 Monate nach der Herstellung um 0,00002 Volt niedriger als derjenige der 13 proc. Elemente.

Bei 0° zeigt keines der in Tab. 10 aufgeführten 45 Elemente ein anomales Verhalten. Die Uebereinstimmung ist vielmehr eine ähnlich gute wie bei Zimmertemperatur. Indessen haben die 12 proc. Elemente bei 0° eine etwas grössere Differenz gegen die elektromotorische Kraft der gleichzeitig hergestellten 13 proc. als bei Zimmertemperatur, nämlich im Mittel sind sie etwa um 0,00009 Volt kleiner.

Eine bisher noch nicht erwähnte Erscheinung fällt indessen bei Betrachtung der Tab. 8 sofort auf, nämlich die Thatsache, dass die Ende 1900 hergestellten Elemente bei Zimmertemperatur eine anfänglich um 0,0003 Volt *höhere* elektromotorische Kraft zeigen, als der den Messungen zu Grunde liegende Mittelwert 1,0186₀ bei 20° C. (vgl. die reducirten, auf 20° bezogenen Mittel von Tab. 8). Innerhalb der zwei ersten Monate findet aber bereits eine deutliche Abnahme statt, sodass die Elemente am 31. I. 1901 nur noch um 0,0002 Volt zu hoch waren. Bei der etwa zehnmal so grossen relativen Uebereinstimmung der neuen Elemente untereinander musste eine systematische Ursache vorliegen, deren Aufdeckung uns lange Zeit beschäftigte. Durch Versuche, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, haben wir nachgewiesen, dass die zu hohe elektromotorische Kraft allein durch das Mercurosulfat bedingt wird. Zwei Sorten dieses Salzes (die eine von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, die andere von E. Merck in Darmstadt) verhielten sich, obwohl sie beide sehr rein waren, elektromotorisch verschieden. Versuchselemente, die mit dem Merck'schen Mercurosulfat zusammen-

gesetzt waren, zeigten, unmittelbar nach der Zusammensetzung gemessen (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde bis 1 Stunde), in mehreren Fällen um über 1 Millivolt zu hoch. Diese Abweichung verminderte sich aber so rasch, dass nach ungefähr einer Woche ihre elektromotorische Kraft den Normalwert nur noch um ca. 3 bis 4 Zehntausendtel übertraf. Die Erscheinungen an den Versuchselementen decken sich also vollkommen mit den Erfahrungen, die an den Elementen b_1 bis b_{20} bez. β_1 bis β_{20} (mit Merck'schem Mercurosulfat) beobachtet wurden. Bei diesen betrug ja ebenfalls bei der ersten Messung, die, wie erwähnt, eine Woche nach dem Zusammensetzen stattfand, die Abweichung 0,0003 Volt. Es ist anzunehmen, dass die Differenz in einigen Monaten ganz verschwunden sein wird. Das Kahlbaum'sche Mercurosulfat gab dagegen unmittelbar nach der Herstellung sofort nahezu normale Werte. Hierdurch erklärt sich, dass diese interessante Erscheinung nicht schon im Vorjahre bei der Anfertigung der Elemente a_1 bis a_{17} etc. beobachtet wurde. Damals verwendeten wir Kahlbaum'sches Mercurosulfat; überdies fand die erste Messungsreihe erst 4 Monate nach der Zusammensetzung statt, sodass selbst bei Verwendung des anderen Salzes die Elemente schon wahrscheinlich nahe den definitiven Wert gehabt hätten.

Wir beabsichtigen auf diesem Gebiet noch weitere Versuche anzustellen, um eine endgültige Erklärung für das besprochene Verhalten zu finden, das von anderer Seite an Clark-elementen ebenfalls schon beobachtet worden ist.¹⁾

IV. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den einzelnen Abschnitten gefundenen Resultate seien hier kurz zusammengestellt und, soweit dies nicht schon bereits geschehen ist, mit den früher in der Reichsanstalt erhaltenen Ergebnissen verglichen.

1. *Verhältnis der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes zu der des Cadmiumelementes mit gesättigter Lösung.* — Die

1) Vgl. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 13. p. 299. 1893; Wied. Ann. 51. p. 183. 1894. Die von Lord Rayleigh früher (Phil. Trans. 176. p. 786. 1886) gefundenen Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Clarkelementen kurze Zeit nach dem Zusammensetzen, die aber Beträge bis zu 2 Proc. erreichen, hängen zum Teil wohl mit den von uns beobachteten Erscheinungen zusammen.

Tab. 11 enthält die seit März 1896 für die Beziehung beider Elementengattungen aufeinander gefundenen Zahlen. Die beiden letzten Reihen sind dieser Mitteilung entnommen (p. 10 und 39), die anderen den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt.

Tabelle 11.

Nr.	Zeit	Gewicht der Beob.	Clark 0°	Clark 15°	Clark 0° minus Clark 15°	Beobachter
			Cadmium 20°	Cadmium 20°	Volt	
1	März 1896	1	1,4227	1,4066	0,0164	Jaeger Wachsmuth
2	Jan. 1897	2	1,42277	1,40676	0,01681	
3	Nov. 1897	3	280	660	650	" "
4	Oct. 1899	3	283	679	634	
5	Dec. 1900	3	282	667 ₅	645	Jaeger Lindeck
Gesamt-Mittel			1,42280	1,40669	0,01641	
früh. Mittel (Nr. 1—3)			1,42277	1,40665	0,01642	

Die Uebereinstimmung darf als eine sehr gute bezeichnet werden, da keine Abweichung der einzelnen Verhältniszahlen vom Mittelwerte ein Zehntausendtel erreicht. Hierbei ist ist noch zu bedenken, dass die obigen Zahlen von mehreren Beobachtern zu verschiedenen Zeiten, jedesmal in anderer Versuchsanordnung und immer wieder an anderen Elementen verschiedenen Alters erhalten wurden.

Unter dem Gesamtmittel ist auch das Mittel aus den drei ersten Reihen aufgeführt, wie es früher angegeben war. Die damals den Reihen beigelegten Gewichte sind beibehalten und den beiden neuen Reihen sind ebenfalls die Gewichte 3 gegeben worden. Die Differenz der beiden Mittelwerte ist geringer als 3 Hunderttausendtel. Auf dem älteren Mittelwerte des Verhältnisses Clark 0°/Cadmium 20° (1,42277) beruhen die auf p. 6 mitgetheilten Formelwerte für das Clark-element bei 15° (1,4328 Volt) und das Cadmiumelement mit Ueberschuss an Krystallen bei 20° (1,0186 Volt).

2. Die früher aufgestellten *Temperaturformeln* für das Clark-element und das Weston'sche Cadmiumelement (mit 14,3 proc.

Amalgam und gesättigter Lösung) sind so vollkommen bestätigt worden, als es irgend erwartet werden konnte.

3. Selbst diejenigen Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam, die in der Nähe von 0° besonders stark vom Normalwerte abweichen, sind von etwa $+10^{\circ}$ ab als Normalelemente wieder brauchbar.

4. Cadmiumelemente, die mit 13 proc. bez. 12 proc. Amalgam zusammengesetzt sind, zeigen, auch wenn sie mehr als eine Woche lang auf 0° waren, keine irgendwie in Betracht kommenden Unregelmässigkeiten. Diese Thatsache ist aus Versuchen an *nahezu 80 Elementen* abgeleitet. *Diese Elemente sind also bis auf 0° herab als Normalelemente brauchbar.*

Hierdurch ist der bindende Beweis geliefert, dass die Unregelmässigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° nichts mit einer etwaigen Umwandlung des Cadmiumsulfats zu thun haben, also nicht analog sind den beim Clarkelement nachgewiesenen Umwandlungserrscheinungen¹⁾, sondern dass sie nur auf das noch nicht genügend aufgeklärte Verhalten des 14,3 proc. Cadmiumamalgams zurückzuführen sind. Auf die Thatsache, dass das Verhalten des Amalgams bei diesen Unregelmässigkeiten der Cadmiumelemente die Hauptrolle spielt, hat Hr. E. Cohen zuerst hingewiesen.

Ohne an dieser Stelle nochmals auf die weniger wichtigen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung einzugehen, ziehen wir aus ihr in Uebereinstimmung mit den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt über diesen Gegenstand den Schluss:

Das Weston'sche Cadmiumelement ist in hervorragender Weise als Normalelement brauchbar.²⁾

Demgegenüber kommt Hr. E. Cohen in seiner eingangs erwähnten Veröffentlichung zu den folgenden Schlüssen:³⁾

1) Vgl. z. B. W. Jaeger, Wied. Ann. **63**. p. 354. 1897.

2) In Bezug auf die von der Weston-Co. ausgegebenen Cadmiumelemente sei auf den Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt vom Jahre 1899 (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**. p. 175. 1900) und den in den nächsten Heften des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift erscheinenden Bericht vom Jahre 1900 verwiesen.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. p. 631. 1900; eine kurze Erwiderung hierauf haben wir ebenda **35**. p. 98. 1900 und Ann. d. Physik. **3**. p. 366. 1900 veröffentlicht.

1. „Cadmiumsulfat ($\text{CdSO}_4, \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$) kann unterhalb 15° in zwei verschiedenen Modificationen auftreten.“

2. „Cadmiumamalgam (14,3 Proc. Cd) kann unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen.“

3. „Bei $0,0^\circ$ besteht zwischen den beiden Formen des Cadmiumamalgams eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt.“

4. „Das Westoncadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studirte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° metastabile Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können.

Da diese Umwandlung von einer namhaften Aenderung der elektromotorischen Kraft begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente.“

5. „Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jaeger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen Westonelemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt.“

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass Hr. Cohen den im Original ebenfalls durch den Druck besonders hervorgehobenen Passus 4 bereits zurückgezogen hat¹⁾, da bei der Deutung seiner Versuche ein Versehen untergelaufen ist.

Der von ihm als metastabil bezeichnete Zustand müsste nämlich nach Hrn. Cohen's eigenen Beobachtungen als *stabil* bezeichnet werden, worauf er von Hrn. Dr. W. Böttger in Leipzig aufmerksam gemacht worden ist. Hierdurch verlieren die Schlussfolgerungen von Nr. 4 und 5 jede Bedeutung.²⁾

Ueber die anderen Punkte ist noch folgendes zu bemerken. Zu 1.: Falls man sich auf den Standpunkt der Herren Kohnstamm und Cohen stellt, dass die von ihnen beobachteten Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit des Cadmiumsulfats einen Beweis für die Existenz zweier Modificationen dieses

1) Bis jetzt nur veröffentlicht in den Berichten der Amsterdamer Akademie (Sitzung vom 24. Nov. 1900).

2) Es sei noch darauf hingewiesen, dass Hr. Cohen seine Schlüsse auch auf die Elemente der Weston-Co. ausgedehnt hat, ohne zu beachten, dass diese Elemente gar kein 14,3 proc. Amalgam enthalten, auf das allein sich die Versuche des Hrn. Cohen beziehen.

Salzes unterhalb 15° bilden¹⁾, so reicht dies, wie Hr. Cohen übrigens l. c. jetzt selbst zugiebt²⁾, nicht hin, um praktisch in Betracht kommende Aenderungen der elektromotorischen Kraft des Cadmiumelementes — auch nicht bei 0° — zu erklären.

In Uebereinstimmung damit haben unsere Versuche mit 13 proc. Amalgam (die von den grossen, bei 14,3 proc. Amalgam manchmal auftretenden Störungen frei sind) keine irgendwie in Betracht kommende Abweichung der Temperaturcurve vom regelmässigen Verlauf ergeben, die auf eine bei 15° C. stattfindende Umwandlung des Cadmiumsulfats hinwiese.

Die von Hrn. Cohen als Stütze für die Umwandlungserscheinungen des Cadmiumsulfats bei 15° herangezogene Untersuchung von Hrn. Barnes (l. c.) sind ebenfalls an Elementen mit 14,3 proc. Amalgam angestellt und die dort beobachteten Unregelmässigkeiten beruhen offenbar auf dem Verhalten des Amalgams und haben mit der Umwandlung des Sulfats nichts zu thun. Nachdem jetzt Hr. Cohen selbst den Grund der Unregelmässigkeiten im Verhalten des Cadmiumamalgams erkannt hatte, durfte er also die Versuche von Hrn. Barnes nicht mehr zu obigem Zweck heranziehen.

Zu 2. u. 3.: Die Behauptung von Hrn. Cohen, dass das Cadmiumamalgam unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen kann, beruht auf einigen Versuchen an einem einzigen Element. Wie in einer kürzlichen Veröffentlichung der Reichsanstalt (vgl. p. 11) nachgewiesen ist, er-

1) Ph. Kohnstamm u. E. Cohen, Wied. Ann. 65. p. 344. 1898. Die gezeichnete Löslichkeitscurve des Cadmiumsulfats giebt die Beobachtungen nicht ganz richtig wieder, sodass man ein unzutreffendes Bild von der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur erhält.

2) Vgl. hiermit den Wortlaut des Resultates, zu dem die Herren Kohnstamm und Cohen in der oben erwähnten Arbeit kommen: „Auf verschiedenen Wegen ist im Obigen nachgewiesen, dass die Abweichungen, welche Jaeger und Wachsmuth im Temperaturcoefficienten des Normalelementes von Weston gefunden haben, der Umwandlung zuzuschreiben ist, welche das $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 15° erleidet. Für den praktischen Gebrauch dieses Elementes ergibt sich daraus die Vorschrift, dasselbe stets oberhalb dieser Temperatur zu benutzen, wenn man sich vor den erwähnten Abweichungen schützen will. Wird diese Vorschrift befolgt, so besitzt man in dem Westonelement ein Normalelement, welches gewiss in jeder Hinsicht dem Clarkelement vorzuziehen ist.“

reichen die Unregelmässigkeiten bei 14,3 proc. Amalgam durch Abkühlung auf 0° die verschiedensten Beträge. In den vorstehenden Untersuchungen ist ferner gezeigt, dass nicht einmal dasselbe Element, wenn es wiederholt auf 0° gebracht wird, stets dieselben Abweichungen ergibt. Für andere Elemente würde Hr. Cohen vermutlich andere Temperaturgrenzen gefunden haben, unterhalb deren eine merkbare Abweichung vom normalen Verhalten auftritt. Die Folgerungen des Hrn. Cohen haben also nur für das von ihm untersuchte Amalgam in einem speciellen Fall Geltung und hätten nicht in so allgemeiner Form ausgesprochen werden dürfen. Immerhin haben seine Versuche gezeigt, dass die in der Reichsanstalt zuerst beobachteten Unregelmässigkeiten ¹⁾ von Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° auf das Verhalten des Cadmiumamalgams zurückzuführen sind.

Wie im Eingang unserer Arbeit erwähnt, hat die Reichsanstalt bereits im Jahre 1898 darauf hingewiesen, dass das 14,3 proc. Amalgam vorteilhaft durch etwas verdünnteres zu ersetzen ist, und hat deshalb bei der Neuherstellung von Elementen im Jahre 1899, also ein Jahr vor der Veröffentlichung der Versuche des Hrn. Cohen, 13 proc. Amalgam benutzt. Unsere vorstehenden Untersuchungen haben nunmehr den, wie wir glauben, unanfechtbaren Beweis geliefert, dass gegen solche Elemente mit verdünnterem Amalgam (13 und 12 proc.) von keiner Seite ein Einwand erhoben werden kann.

Charlottenburg, im Februar 1901.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 583. 1896.

(Eingegangen 1. März 1901.)

2. Die Berechnung der Isothermen; von C. Dieterich.

Die auf den folgenden Seiten mitgetheilten Berechnungen sind wesentlich empirische; sie bezwecken einen Beitrag zu liefern zu dem Problem der Zustandsgleichung. Ich bin der Ueberzeugung, dass die Aufstellung einer befriedigenden Zustandsgleichung erst gelingen kann, nachdem es gelungen ist, die thatsächlichen Beobachtungen nach allgemein gültigen Rechnungsmethoden zu berechnen. Dieses Ziel habe ich zu erreichen gestrebt.

Das eingeschlagene Rechnungsverfahren ist, soweit ich die Literatur übersehe, neu, obgleich die Ausgangsgleichung die allgemein bekannte Zustandsgleichung von van der Waals ist.

1. Ich knüpfe an meine Arbeit über den kritischen Zustand¹⁾ an. Es war dort dargelegt, dass man mit Hülfe der Zustandsgleichung von van der Waals:

$$(1) \quad (p + \pi)(v - b) = R\vartheta,$$

— worin bezeichnet: p den beobachteten, π den Waals'schen Cohäsionsdruck, v das Volumen, b die Waals'sche Volumencorrection, R die Gasconstante und ϑ die absolute Temperatur — die thatsächlich im kritischen Punkt bestehenden Dichteverhältnisse nicht berechnen kann mit Hülfe der Hypothese von van der Waals

$$\pi = \frac{a}{v^2},$$

sondern, dass man ein anderes Gesetz

$$\pi = \frac{a}{v^{5/3}}$$

wählen müsse.

Auf diese Hypothese will ich nicht mehr eingehen, denn bei weiteren Berechnungen zeigte es sich bald, dass man überhaupt nicht auskommt mit der Annahme, dass der Cohäsions-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 69. p. 685—705. 1899.

druck eine Function des Volumens allein sei, sondern dass notwendig, um den Beobachtungen Rechnung zu tragen, zu setzen ist:

$$\pi = f(v, \vartheta),$$

also der Cohäsionsdruck als Function von Volumen und Temperatur aufgefasst werden muss. Ich kann von einer Mittheilung meiner Berechnungen in dieser Beziehung absehen, weil inzwischen eine Arbeit von Hrn. Reinganum¹⁾ erschienen ist, welche zu demselben Resultate geführt hat.

Wenn man nun die Annahme macht, dass der Cohäsionsdruck π eine Function von Volumen und Temperatur sei, so spricht man damit aus, dass der Waals'sche Cohäsionsdruck π entweder selbst ein kinetischer Druck ist, oder dass er die translatorische Bewegung der Molecüle so verändert, dass er durch die Veränderung der fortschreitenden Energie der Molecularbewegung gemessen werden kann.

Diesen Gedanken drückte die zweite in meiner Arbeit über den kritischen Zustand gegebene Lösung aus, welcher nach dem Vorgange von G. Jäger und W. Voigt²⁾ folgende ganz bestimmte kinetische Vorstellung zu Grunde lag: Im Inneren eines cohärenten Gases, war angenommen, heben sich die zwischen den Molecülen bestehenden Cohäsionskräfte jederzeit auf, weil sie nach allen Richtungen hin gleichmässig wirken, daher die translatorische Bewegung nicht geändert wird, der Druck im Inneren P_i also vollkommen nach den Ausdrücken der kinetischen Gastheorie berechenbar ist. Der auf eine das Gas begrenzende Wand ausgeübte Druck ist aber kleiner als der im Inneren bestehende Druck, weil die nach der Wand sich bewegenden Molecüle einem nach Innen gerichteten Cohäsionszug unterliegen, und gegen diesen Zug auf Kosten ihrer kinetischen Energie Arbeit leisten müssen. Aus dieser Vorstellung folgt dann, dass erstens die Zahl der Molecüle, welche die Wand treffen, kleiner ist als im Inneren, denn diejenigen Molecüle, welche mit kleiner Geschwindigkeit sich der umgrenzenden Wand zu bewegen, erreichen diese überhaupt nicht,

1) M. Reinganum, Inaug.-Dissert., Göttingen 1899.

2) Literaturnachweis findet sich in meiner Arbeit Wied. Ann. 69. p. 702. 1899.

weil sie nicht genug Energie mit sich führen, um die Arbeit gegen den Cohäsionszug zu leisten; es erreichen die Wand also nur die kleinere Zahl von „befähigten“ Moleculen; zweitens haben aber auch diese von ihrer kinetischen Energie durch Arbeitsleistung gegen den Cohäsionszug einen gewissen Betrag verloren, geben also an die Wand eine geringere Bewegungsgrösse ab.

Aus dieser Vorstellung folgte, dass, wenn man mit A die auf die Masseneinheit berechnete Arbeit gegen den Cohäsionsdruck bezeichnet, der Druck p gegeben ist durch:

$$(2) \quad p = P_i e^{-\frac{A}{R\phi}} = \frac{R\phi}{v-b} e^{-\frac{A}{R\phi}}.$$

Es ist nicht zu leugnen, dass den befolgten Vorstellungen Willkürlichkeiten und zumal im Hinblick auf die Ueberlegungen von Sutherland und Reinganum schwer zu rechtfertigende Voraussetzungen anhaften.

Und doch führt gerade die Gleichung (2) zu einer verhältnismässig einfachen Berechnung der Isothermen. Daher ist es notwendig, sie sicherer und exacter herzuleiten, und das ist möglich auf Grund folgender Bemerkung: Berechnet man nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz die mittlere Energie, welche die geringere Zahl der „befähigten“ Moleculen, nach ihrer Arbeitsleistung A gegen den im kinetischen Bilde geforderten Cohäsionszug, bei ihrem Auftreffen auf die Wand noch haben, so ergibt sich, dass, gleichgültig wie gross oder wie klein A ist, doch diese befähigten im Mittel wieder dieselbe lebendige Kraft haben, wie die mittlere lebendige Kraft aller Moleculen im Inneren. Dass also nach diesen Vorstellungen, das Gas vom Inneren zur Wand hin zwar weniger dicht wird, aber doch constante Temperatur behält, dass folglich die Gleichung (2) gar nichts anderes enthält, als eine kinetische Darstellung der isothermen Arbeitsleistung eines Gases.

Diese Bemerkung führt auf eine Herleitung derselben Gleichung (2) aus der Fundamentalgleichung von van der Waals auf Grund der wohlbekannten Ueberlegungen der mechanischen Wärmetheorie, also frei von jeder willkürlichen kinetischen Vorstellung.

2. In der van der Waals'schen Zustandsgleichung

$$(p + \pi) = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

fasse ich $p + \pi = P$ als einen unbekannten Druck auf, es gilt für diesen

$$(3) \quad P = \frac{R\vartheta}{v-b}.$$

P kann man bezeichnen als den Druck eines cohäsionsfreien physischen Gases, denn P gehorcht dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Molecüle nicht mathematische Punkte, sondern räumlich ausgedehnte physische Körper sind. Der Druck P

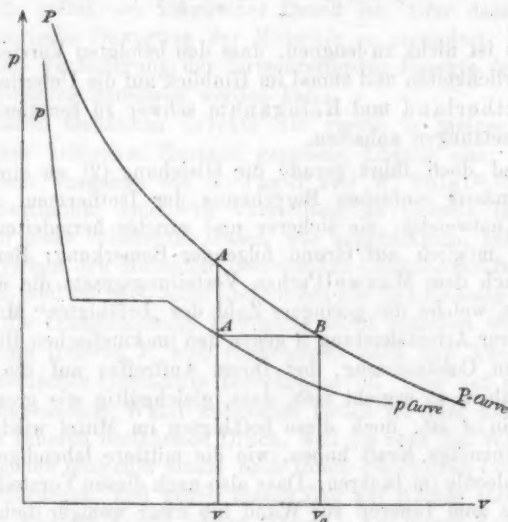


Fig. 1.

ist zu jedem Volumen und Temperatur berechenbar sobald b gegeben ist. Bei constanter Temperatur verläuft die P darstellende Curve (vgl. Fig. 1) nahezu wie eine Hyperbel.

Es handelt sich nun darum, bei jedem Volumen P in seine Componenten p und π zu zerlegen. van der Waals vollzieht diese Zerlegung mit Hülfe einer Hypothese; ich will keine Hypothese machen, sondern bilde den Ausdruck für die Ar-

beit, welche eine der Gleichung (3) folgende Substanz zu leisten vermag, wenn sie sich vom Drucke P bis zum Drucke $P_a = p$ ausdehnt. Stelle also in vorstehender Fig. 1 die Ordinate vA den Druck P dar, welcher nach Gleichung (3) zum Volumen v gehört, stelle weiter die p -Curve der Zeichnung die thatsächlich beobachtete Isotherme, also die Ordinate vA' , den thatsächlich beim Volumen v beobachteten Druck p dar, so sei durch A' eine zur Abscisse Parallele gezogen, welche die P -Curve im Punkte B schneidet, beim Volumen v_a ; so werde berechnet die Grösse der isothermen Fläche $vABv_a = F$: es ist, wenn b constant ist:

$$F = F_c = R \vartheta \ln \frac{P}{p},$$

also

$$(4) \quad p = P \cdot e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}} = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}}.$$

Diese Gleichung ist mit der aus der kinetischen Gastheorie hergeleiteten Gleichung (2) identisch; das was in jenem Bilde als Arbeit A gegen den nach innen gerichteten Cohäsionszug bezeichnet war, ist die isotherme Arbeit, welche ein cohäsions-freies physisches Gas zu leisten im stande ist, wenn es sich vom Drucke P zum Drucke p ausdehnt.

Solange wir keine neue Aussage über die Grösse F_c machen können, ist die Gleichung (4) eine Identität. Angenommen aber, es seien entweder durch eine Hypothese oder durch empirische Berechnungen bestimmte Aussagen für $F_c = f(v, \vartheta)$ gewonnen, so giebt Gleichung (4) ein Mittel, den Partialdruck p bei jedem Volumen und Temperatur von dem Gesamtdruck P zu trennen, und damit ist auch eine Aussage für den Cohäsionsdruck π durch

$$(4a) \quad \pi = P - p = P \cdot \left(1 - e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}}\right) = \frac{R\vartheta}{v-b} \left(1 - e^{-\frac{F_c}{R\vartheta}}\right)$$

gemacht.

Der Ausdruck für p in Gleichung (4) und für π in Gleichung (4a) sind absolut streng und stellen eine mathematisch notwendige Folgerung der van der Waals'schen Fundamentalgleichung

$$(p + \pi)(v - b) = R\vartheta$$

dar. Wenn überhaupt der Cohäsionsdruck π in bestimmter Weise vom Volumen und der Temperatur abhängig ist, so muss sich diese Abhängigkeit in dem Exponenten von e zu erkennen geben.

Der principielle Unterschied dieser Methode, den Gesamtdruck P in seine beiden Bestandteile p und π zu zerlegen, besteht gegenüber der Methode von van der Waals darin, dass p in Gleichung (4) als ein Bruchteil des Gesamtdruckes P dargestellt ist und nicht von diesem durch Abzug eines von der Temperatur unabhängig angenommenen Cohäsionsdruckes

$$\pi = \frac{a}{v^2}$$

gewonnen wird.

Daher erscheint auch in Gleichung (4a) der Cohäsionsdruck π als ein von der Temperatur abhängiger Druck, es müsste denn gerade sein, dass die für F_i zu machende Aussage eine solche ist, dass π von ϑ unabhängig würde.

Ist b nicht constant, sondern Function von v , so muss die Gleichung (4) nur in

$$(5) \quad p = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{1}{R\vartheta} \int_p^{\vartheta_a} P \cdot d\varphi}$$

umgewandelt werden, worin das Covolumen $(v-b) = \varphi$ bezeichnet ist. Im Exponenten steht dann nicht mehr die ganze isotherme Fläche F_i , denn diese ist:

$$F_i = \int_v^{\vartheta_a} P \cdot dv = \int_{\varphi}^{\vartheta_a} P \cdot d\varphi + \int_b^{\vartheta_a} P \cdot db = R\vartheta \cdot \ln \frac{P}{p} + \int_b^{\vartheta_a} P \cdot db.$$

Bei veränderlichem b tritt also im Exponenten von e nur diejenige isotherme Arbeit auf, welche der Gesamtdruck P bei der Vergrößerung des Covolumens φ zu leisten im stande ist; diese unterscheidet sich von der gesamten Arbeit um den Betrag, welcher von der Vergrößerung des b herrührt.

Die Frage, welche wir also nach diesen Ueberlegungen stellen müssen, ist diese:

Lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen eine Gesetzmässigkeit für den Ausdruck

$$(6) \quad A = R \vartheta \cdot \ln \frac{R \vartheta}{p(v-b)},$$

oder für den zur Berechnung bequemerem Ausdruck

$$\frac{1}{\ln 10} \frac{A}{R \vartheta} = \log \frac{R \vartheta}{p(v-b)}$$

erkennen?

3. Zu den empirischen Berechnungen, welche diese Frage beantworten sollen, benutze ich zunächst ausschliesslich die Beobachtungen von Hrn. S. Young an Isopentan. Diese sind so vollständig, dass keine zur Berechnung nötigen Angaben fehlen, sie sind übersichtlich in Tabellen geordnet und auch dem deutschen Leser leicht zugänglich erschienen¹⁾, sodass das zur Berechnung dienende Zahlenmaterial jederzeit leicht verglichen werden kann. Erst nachdem sich bestimmte Gesetzmässigkeiten ergeben haben, werde ich dann die Allgemeingültigkeit derselben an anderen Stoffen prüfen.

Da die Daten von Hrn. Young für 1 g Substanz angegeben sind, so habe ich, um unnötige Umrechnungen zu vermeiden, diese Einheit beibehalten, und alle Berechnungen in dieser Arbeit auf diese Einheit bezogen, nicht nur für Isopentan, sondern auch für alle anderen später heranzuziehenden Stoffe.

Die Gasconstante R ist für diese Einheit stets

$$R = \frac{84500 \text{ g/cm}}{M \text{ } ^\circ\text{C.}}$$

— M = Moleculargewicht — gesetzt.

Der Ausdruck (6) für A enthält ausser den beobachteten Grössen p , v , ϑ die unbekannte Volumencorrection b . Da

1) S. Young, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. (2) p. 193—241. 1899. In meiner Arbeit über den kritischen Zustand hatte ich sämtliche kritische Daten, welche von Hrn. S. Young und den Herren Ramsay u. Young gesammelt sind, verwertet und sie abkürzend als die Beobachtungen von Ramsay und Young bezeichnet. Um Missverständnisse zu vermeiden, sei hervorgehoben, dass die weitaus grösste Zahl jener Daten von Hrn. Young allein bez. mit verschiedenen Mitarbeitern gewonnen, nur vier Stoffe von Ramsay und Young gemeinsam beobachtet sind.

man von vornherein über diese nichts aussagen kann, so setze ich zunächst $b = 0$ und bilde also den Ausdruck $\log R \vartheta / p v$. Diesen Ausdruck berechne ich zunächst für eine Isotherme des Isopentans, die kritische, weil diese den Vorzug hat, dass man sie ohne Unterbrechung durch das ganze beobachtete Gebiet hindurch verfolgen kann.

Die folgende Tab. I enthält das Ergebnis der Berechnung, die letzte Columnne das Product $v \cdot \log(R \vartheta / p v)$.

Tabelle I.

Kritische Isotherme des Isopentans.

$$t_n = 187,8, \quad \vartheta_n = 460,8, \quad v_n = 4,266.$$

v	p mm Hg	$\log \frac{R \vartheta}{p v}$	$v \log \frac{R \vartheta}{p v}$
2,4 cm ³	49080	0,5296	1,271
2,5	40560	0,5947	1,486
2,6	34980	0,6419	1,669
2,8	28940	0,6920	1,938
3,0	26460	0,7010	2,103
3,2	25490	0,6893	2,205
3,6	25050	0,6457	2,326
4,0	25020	0,6004	2,402
4,3	25010	0,5691	2,447
4,6	25000	0,5400	2,483
5	24990	0,5040	2,520
6	24840	0,4273	2,564
7	24400	0,3682	2,577
8	23710	0,3227	2,582
9	22930	0,2861	2,576
10	22040	0,2575	2,575
12	20300	0,2140	2,568
15	17980	0,1698	2,548
20	14840	0,1282	2,564
30	10950	0,0842	2,526
40	8570	0,0656	2,624
50	7068	0,0525	2,625
60	6001	0,0442	2,652
80	4614	0,0335	2,680
90	4132	0,0293	2,637
100	3750	0,0268	2,680

Wie die letzte Columne dieser Tab. I zeigt, ist in erster Annäherung

$$v \cdot \log \frac{R \vartheta}{p v} = C$$

für alle Volumina $> v_n = 4,3 \text{ cm}^3$. Bei den kleineren Voluminis ist eine deutliche Abnahme des berechneten Ausdruckes zu erkennen. Das ist nicht zu verwundern, denn bei dieser Berechnung ist ja die van der Waals'sche Volumencorrection b noch ganz vernachlässigt; diese muss um so mehr in Betracht kommen, je kleiner v ist und muss dahin wirken, dass der berechnete Ausdruck bei kleinem v beträchtlich grösser wird, also den bei grossem v erhaltenen näher kommt. Da also die erste Annäherungsrechnung $v \log (R \vartheta / p v)$ bei $v > v_n$ nahe constant ergibt, und da die Berücksichtigung der Volumencorrection die Constanz verbessern muss, so setze ich bei $\vartheta = \text{const.}$:

$$(7) \quad \log \frac{R \vartheta}{p(v-b)} = \frac{C}{v} \quad \text{oder} \quad p = \frac{R \vartheta}{v-b} \cdot e^{-\frac{C}{v}}.$$

Diesen Ansatz habe ich als Hypothese in meiner Arbeit über den kritischen Zustand schon gemacht, hier tritt er als eine Ablesung aus den thatsächlichen Beobachtungen auf.

4. Das Vertrauen zu dieser Annahme wächst, wenn wir die mathematischen Eigenschaften des aufgestellten Ausdruckes untersuchen. Denn es zeigt sich, dass derselbe vollkommen alle Eigenschaften hat, welche nötig sind, um die Isothermen darzustellen, dass er also bei passender Wahl der Constanten Curven berechnen lässt, welche ein Maximum und ein Minimum für p ergeben, wie wir das für die unteren Isothermen $\vartheta < \vartheta_n$ erwarten müssen, dass er für gewisse Werte der Constanten eine Druckcurve mit einem Wendepunkt berechnen lässt, also die kritische Isotherme ergibt, und dass er endlich auch Curven für p berechnen lässt, welche keine Maxima oder Minima mehr haben, wie die oberen Isothermen $\vartheta > \vartheta_n$.

Um dies zu erkennen, nehme ich zunächst an, dass b constant unabhängig von v sei; so erhalten wir die Werte von v , bei denen p ein Maximum oder Minimum hat, durch:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{R \vartheta}{(v-b)^2} e^{-\frac{C}{v}} + \frac{R \vartheta}{v-b} e^{-\frac{C}{v}} \cdot \frac{C}{v^2} = 0,$$

woraus

$$\frac{C}{v^2} = \frac{1}{v-b},$$

$$v^2 - C v + C \cdot b = 0,$$

$$v_m = \frac{C}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4b}{C}} \right)$$

folgt.

Hieraus folgt: wenn die Constante C grösser als $4b$ ist, so erhält man stets zwei Werte von v , bei denen p ein Maximum bez. ein Minimum hat und diese Werte sind gegeben durch:

$$v_{m_1} + v_{m_2} = C, \quad v_{m_1} \cdot v_{m_2} = C \cdot b \quad \text{oder} \quad \frac{1}{b} = \frac{1}{v_{m_1}} + \frac{1}{v_{m_2}};$$

ist C gerade gleich $4b$, so fallen die Wurzeln der quadratischen Gleichung in eine zusammen. Dies muss der Fall sein im kritischen Zustand; in diesem ist also:

$$v_m = v_n = \frac{C}{2}, \quad C = 2 v_n,$$

und damit

$$\frac{1}{2} v_n = b.$$

Ist endlich $C < 4b$, so werden die Wurzeln der quadratischen Gleichung für v imaginär, oder es giebt keine reellen Werte von v mehr, bei denen p ein Maximum oder Minimum hat.

Angenommen also, C sei eine Temperaturfunction der beschriebenen Art und diese Annahme sei fortan durch den Index ϑ kenntlich gemacht, so ist offenbar, dass der für p aufgestellte Ausdruck genau dieselben Eigenschaften hat, wie der bisher einzige von van der Waals aufgestellte, welcher eine Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes ergibt.

Würde man über die Lage der maximalen und minimalen Werte von p bei den unteren Isothermen eine Aussage auf Grund theoretischer Erwägungen machen können, so würde man dadurch eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von C_ϑ gewinnen. Soweit ich sehe, ist a priori eine solche Aussage nicht möglich; daher bleibt nichts anderes übrig als den Ausdruck für C_ϑ

$$C_\vartheta = v \cdot \ln \frac{R \vartheta}{p(v-b)}$$

rein empirisch an der Hand der Beobachtungen zu untersuchen. Auf die Temperaturabhängigkeit von C_ϑ werde ich

später eingehen und will zunächst suchen, die aus der ersten unter Vernachlässigung von b aufgestellte Annahme, dass bei $\vartheta = \text{const.}$ C_ϑ constant sei, strenger zu berechnen.

5. Eine nächste Annäherung bietet die Annahme $b = \text{const.}$, welche, wie soeben gezeigt, für den kritischen Zustand

$$v_n = 2b, \quad C_{\vartheta_n} = 2v_n$$

verlangt. Damit wird

$$p_n = \frac{R \vartheta_n}{v_n - b} e^{-\frac{C_{\vartheta_n}}{v_n}} = \frac{R \vartheta_n}{\frac{1}{2} v_n} \cdot e^{-2}$$

oder

$$\frac{R \vartheta_n}{p_n v_n} = \frac{1}{2} \cdot e^2 = 3,695.$$

Bei Isopentan ist nach den Beobachtungen von S. Young das Verhältnis des idealen nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz berechneten Volumens

$$v_{0n} = \frac{R \vartheta_n}{p_n}$$

zum thatsächlich beobachteten v_n also

$$\frac{R \vartheta_n}{p_n v_n} = 3,739.$$

Die beobachtete Zahl 3,739 stimmt also mit der theoretisch auf Grund der gemachten Annahmen berechneten 3,695 auf 1 Proc.

Nach unseren Annahmen würde also der kritische Zustand eintreten, wenn das Volumen $v = 2b$ geworden ist, oder, da b nach van der Waals das Vierfache des Kernvolumens ist, wenn v gleich dem Achtfachen des Kernvolumens wird, oder gleich der Summe der Deckungssphären.¹⁾

1) Ich möchte hier eine Bemerkung nicht unerwähnt lassen, welche ich bei meinen vielen Berechnungen auf dem Boden der van der Waals'schen Gleichung:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R \vartheta}{v - b}$$

machte. Nach ihr ist notwendig, wenn a unabhängig von ϑ ist,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v=c} = \frac{R}{v - b}, \quad \text{also} \quad v - b = \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v=c}}.$$

Nimmt man nun die für $v = v_n$ beobachteten Spannungscoefficienten,

Nun muss der Druck für die ganze kritische Isotherme gegeben sein durch:

$$p = \frac{R \vartheta_n}{v - \frac{1}{2} v_n} e^{-2 \frac{v_n}{v}}$$

Wie weit die nach dieser Gleichung berechneten Drucke mit den beobachteten bei Isopentan übereinstimmen, zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle II.

Kritische Isotherme des Isopentans.

$$\vartheta_n = 460,8^\circ \text{ C. } v_n = 4,266 \text{ cm}^3.$$

v	p ber. mm Hg	p beob. mm Hg	v	p ber. mm Hg	p beob. mm Hg	v	p ber. mm Hg	p beob. mm Hg
2,4 cm ³	42730	49080	4,3 cm ³	25300	25005	20 cm ³	14560	14840
2,5	35810	40560	4,6	25300	25000	30	10770	10950
2,6	32090	34980	5	25240	24940	40	8508	8570
2,8	28890	28940	6	24880	24840	50	7025	7068
3,0	26780	26460	8	23400	23710	60	5978	6001
3,2	26000	25490	10	21590	22040	80	4604	4614
3,6	25420	25050	12	19850	20300	90	4127	4132
4,0	25320	25020	15	17540	17980	100	3740	3750

Wie man aus dem Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung ersieht, ist, wenn man von den kleinsten Voluminis

so ergibt die Berechnung bei Isopentan, Normalpentan, Kohlensäure, Aether stets und fast exact

$$(v - b)_n = \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v=v_n}} = \frac{1}{2} v_n, \text{ also } b_n = \frac{1}{2} v_n,$$

also dasselbe Resultat, welches oben auf ganz anderem Wege sich ergab. Dagegen giebt, wie bekannt, dieselbe van der Waals'sche Gleichung aus den kritischen Bedingungen

$$b_n = \frac{1}{3} v_n.$$

Dieser Widerspruch, den ich auf keine Weise auf Grund der Hypothese von van der Waals zu beseitigen vermochte, war für mich ein Grund, diese Hypothese zu verlassen und das oben befolgte Rechnungsverfahren auszubilden.

2,4—2,6 absieht, eine Uebereinstimmung von 1—2 Proc. erreicht, ja man könnte dieselbe noch vollkommener machen, wenn man $v_n = 4,316 \text{ cm}^3$ ansetzt, also nur um 1 Proc. grösser, als der von S. Young angegebene, nach der Methode von Mathias ermittelte Wert des kritischen Volumens. Dann würde völlig exacte Uebereinstimmung in der Nähe des kritischen Volumens bestehen und sowohl bei grösseren wie bei kleineren Voluminis der Anschluss durchgängig noch besser werden.

Ich glaube es kann wohl kaum ein Ausdruck für p aufgestellt werden, der in so einfacher Weise den gewundenen Verlauf der kritischen Isotherme mit einer solchen Genauigkeit zu berechnen gestattet, und ich glaube, dass nach dieser Berechnung alle Veranlassung vorliegt, den betretenen Weg weiter zu verfolgen, und zu schliessen, dass der Rest von Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung darin zu suchen ist, dass die Annahme $b = \text{const.}$ nicht zutrifft, sondern dass, wie es ja auch die theoretischen Ueberlegungen aller Forscher verlangen, $b = f(v)$ ist.

6. Wenn man aber diese Annahme macht, so geht die Uebersichtlichkeit der bisherigen Berechnung verloren und dafür tritt die ganze Unsicherheit auf, welche die Unkenntnis der b -Function mit sich bringt. Trotzdem muss dieser Schritt gethan werden, wenn man nicht nur den Dampfzustand, sondern auch den flüssigen darzustellen trachtet.

Wenn man b als veränderlich betrachtet, so muss es von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob man die Gesetzmässigkeit, die sich bisher ergab, auf

$$\int_v^{\infty} P \cdot d\varphi = \int_v^{\infty} (p + \pi) d\varphi = R\vartheta \ln \frac{v_a}{\varphi} = R\vartheta \ln \frac{R\vartheta}{p \cdot (v - b)}$$

übertragen, diesen Ausdruck also gleich A/v setzen darf;

$\int_v^{\infty} P d\varphi$ stellt nicht die gesamte äussere Arbeit dar, welche eine cohäsionsfreie physische Substanz bei isothermer Ausdehnung vom Volumen v bis

$$v_a = \frac{R\vartheta}{p} + b_a$$

zu leisten im stande ist, sondern nur die bei Vergrößerung des Covolumens $v - b = \varphi$ geleistete Arbeit, während die ganze äussere Arbeit durch

$$\int_v^{v_a} P. dv$$

bestimmt ist.

Es tritt also die Frage auf: ist es rationeller, den Ausdruck

$$(a) \quad \int_v^{v_a} P. d\varphi = R \vartheta \ln \frac{R \vartheta}{p(v-b)} = \frac{A}{v}$$

zu setzen, oder den Ansatz

$$(b) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_v^{v_a} P. dv &= \int_v^{v_a} P. d\varphi + \int_b^{b_a} P. db = R \vartheta \ln \frac{R \vartheta}{p(v-b)} \\ &+ R \vartheta \int_b^{b_a} \frac{db}{v-b} = \frac{A}{v} \end{aligned} \right.$$

zu machen.

Erst die Berechnung der Verdampfungswärme ergab, dass der allgemeinere zweite Ansatz b der richtige sein muss; da dieser zweite Ansatz erheblich schwieriger zu behandeln ist, so war es nur natürlich, dass ich zuerst den einfacheren ersteren auf Grund der in meiner früheren Arbeit¹⁾ entwickelten Gleichungen für den kritischen Zustand verfolgte. Dabei ergab sich, dass man die im Falle $b = f(v)$ geltenden kritischen Gleichungen nur weiter verfolgen konnte, wenn man eine bestimmte Gesetzmässigkeit für $b = f(v)$ von vornherein annahm, und es ergab sich weiter, dass, wenn man in Uebereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von H. A. Lorentz, van der Waals, G. Jäger und Boltzmann

$$b = b_0 - \alpha \frac{b_0^3}{v}$$

setzt, den Beobachtungen an Isopentan sehr nahe genügt wird, wenn man $\alpha = \frac{1}{4}$ setzt.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 69. p. 703. 1899.

Dieses Ergebnis will ich allein aus einer langen Zwischenrechnung hervorheben, und zu dem Falle b übergehen.

Ich prüfe also den Ansatz:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{v_0}^{v_1} P \cdot dv = R \vartheta \cdot \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v-b} = \frac{A}{v} \\ \text{oder} \\ \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v-b} = \frac{C_\phi}{v} \end{array} \right.$$

Für b nehme ich die durch theoretische Ueberlegungen nahegelegte Abhängigkeit

$$(9) \quad b = b_0 - \alpha \frac{b_0^2}{v}$$

an, so wird

$$\int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v-b} = \int_{v_0}^{v_1} \frac{v \cdot dv}{v^2 - v \cdot b_0 + \alpha b_0^2} = \frac{C_\phi}{v}$$

Die Lösung des Integrales fällt verschieden aus, je nach dem Werte von α ; in dem speciellen Falle, dass $\alpha = \frac{1}{4}$ ist, wird

$$\begin{aligned} \int_{v_0}^{v_1} \frac{v \cdot dv}{v^2 - v \cdot b_0 + \alpha b_0^2} &= \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{(v - \frac{1}{2} b_0)^2} = \ln \frac{v_1 - \frac{1}{2} b_0}{v_0 - \frac{1}{2} b_0} \\ &+ \frac{\frac{1}{2} b_0}{v - \frac{1}{2} b_0} - \frac{\frac{1}{2} b_0}{v_0 - \frac{1}{2} b_0} \end{aligned}$$

Diesen speciellen Fall kann man überhaupt nur weiter verfolgen; die Lösungen des Integrales für $\alpha \neq \frac{1}{4}$ werden so complicirt, dass sie gar nicht mehr für unseren Zweck weiter behandelt werden können.

Glücklicherweise liegen alle Anzeichen dafür vor, dass in der für b angenommenen Abhängigkeit der Factor α nahezu den Wert $\frac{1}{4}$ hat. Zunächst hatten die Annäherungsrechnungen an Isopentan nach der Annahme (a) diesen Factor zu etwa $\frac{1}{4}$ ergeben; nach Jäger-Boltzmann ist unter Annahme der

Kugelgestalt der Molecüle $\alpha = \frac{2}{3}$ oder die erweiterte Zustandsgleichung von Boltzmann

$$P = \frac{R\vartheta}{v} \left[1 + \frac{b_c}{v} + \frac{2}{3} \left(\frac{b_c}{v} \right)^2 + \dots \right],$$

während nach der Annahme $\alpha = \frac{1}{2}$

$$P = R\vartheta \cdot \frac{v}{(v - b_c)^2} = \frac{R\vartheta}{v} \left[v + \frac{b_c}{v} + \frac{2}{3} \left(\frac{b_c}{v} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{b_c}{v} \right)^3 + \frac{1}{15} \left(\frac{b_c}{v} \right)^4 + \dots \right]$$

folgt. Beide Ausdrücke für P differiren so wenig, dass man wohl mit der Annahme $\alpha = \frac{1}{2}$ eine grosse Annäherung erwarten darf.

Damit geht die Gleichung (8) über in:

$$(10) \quad \ln \frac{v - \beta}{v - \beta} + \frac{\beta}{v - \beta} - \frac{\beta}{v - \beta} = \frac{Q_\phi}{v},$$

worin $\beta = \frac{1}{2} b_c$ zur Abkürzung gesetzt ist.

Diese Gleichung drückt stets das Volumen v_a der cohäsionsfreien Substanz beim Drucke p als Function des Volumens v der cohärierenden Substanz aus; denn es ist ja stets

$$v_a = \frac{R\vartheta}{p} + b_a,$$

in v_a ist also stets implicite der Druck p enthalten.

Im kritischen Punkt ist $(\partial p / \partial v) = 0$, also auch $(\partial v_a / \partial v) = 0$ und $(\partial^2 p / \partial v^2) = 0$, also auch $(\partial^2 v_a / \partial v^2) = 0$. Die kritischen Bedingungsgleichungen erhält man durch Differentiation von (10), indem man $\partial v_a / \partial v$ und $\partial^2 v_a / \partial v^2$ gleich Null setzt:

$$(11a) \quad \frac{C_{\phi_n}}{v_n^2} = \frac{1}{v_n - \beta} + \frac{\beta}{(v_n - \beta)^2}$$

und

$$(11b) \quad \frac{2 C_{\phi_n}}{v_n^3} = \frac{1}{(v_n - \beta)^2} + \frac{2\beta}{(v_n - \beta)^3}.$$

Woraus durch Elimination von C_{ϕ_n}

$$\frac{2}{v_n} + \frac{2\beta}{v_n(v_n - \beta)} = \frac{1}{v_n - \beta} + \frac{2\beta}{(v_n - \beta)^2},$$

oder

$$(12a) \quad v_n = 3\beta = \frac{3}{2} b_c$$

folgt; also

$$b_n = \frac{3}{2} v_n - \frac{1}{2} \frac{(3 v_n)^2}{v_n} = \frac{3}{2} v_n.$$

b_n wird also nicht wie bei der Annahme $b = \text{const.}$ genau gleich $\frac{1}{2} v_n$, sondern um ein Weniges grösser.

Die Constante C_{θ_n} ergibt sich dann durch Einsetzen

$$(12b) \quad C_{\theta_n} = \frac{2}{3} v_n = 2,25 v_n,$$

also nicht genau gleich 2 wie im Falle $b = \text{const.}$, sondern etwas grösser.

7. Zur weiteren quantitativen Berechnung setze ich hier-nach für Isopentan in

$$b = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v},$$

$$b_c = \frac{2}{3} v_n = 2,844,$$

nehme an, dass diese so festgelegten Werte von b für jede Temperatur gültig sind, nehme also an, dass b nicht eine Temperaturfunction ist, und berechne nach den vorliegenden Beobachtungen

$$v_a = \frac{R \vartheta}{p} + b_a$$

und damit

$$\frac{1}{R \vartheta} \cdot \int_v^{v_a} P \cdot dv = \int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b} = \ln \frac{v_a - \frac{1}{4} b_c}{v - \frac{1}{4} b_c} + \frac{\frac{1}{4} b_c}{v - \frac{1}{4} b_c} - \frac{\frac{1}{4} b_c}{v_a - \frac{1}{4} b_c}.$$

Für Volumina $v > 20$ kann b als constant gleich b_c betrachtet werden, also der einfachere Ausdruck

$$\ln \frac{v_a - b_c}{v - b_c} = \ln \frac{R \vartheta}{p \cdot (v - b_c)}$$

berechnet werden.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Tab. III enthalten, in ihr ist

$$v \cdot \int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b}$$

dargestellt.

Übersieht man die Zahlenreihen dieser Tabelle in horizontaler Richtung, so überblickt man die Werte von

$$v \cdot \int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b}$$

in jeder Isotherme. Bei allen unteren Isothermen $\vartheta < \vartheta_*$ tritt eine zum Teil ideale Constanz des berechneten Ausdruckes auf. In der Nähe der kritischen Temperatur schwanken die Zahlen um etwa 3—4 Proc., bei den obersten drei Isothermen scheint beim Volumen $v = 50$ plötzlich eine Abnahme von etwa 3 Proc. des Ausdruckes aufzutreten.

Wenn man beachtet, dass bei der Berechnung dieser Zahlen doch auch experimentelle Unsicherheiten in Betracht kommen, welche gerade bei den grossen Werten von v mehr ins Gewicht fallen als bei kleinem v , so darf man wohl aus der Tabelle den Satz herauslesen: in jeder Isotherme ist im Dampfzustande der berechnete Ausdruck constant, oder

$$\int_v^{v_a} \frac{dv}{v-b} = \frac{C_\phi}{v}.$$

Die Bemerkung, dass in den der kritischen Temperatur naheliegenden Isothermen ein systematisches Ansteigen des Wertes von C_ϕ bei $v < 8 \text{ cm}^3$ auftritt, dem bei den kleinsten Voluminis wieder eine Abnahme erfolgt, lässt vermuten, dass das die für b angenommene Abhängigkeit vom Volumen nicht ganz exact richtig ist, sondern dass man bei Voluminis, die dem kritischen nahe liegen, b etwas kleiner wählen muss als es der Annahme entspricht, bei den kleinsten Flüssigkeitsvolumen etwas grösser. Die Aenderung, welche b erfahren müsste, um exacte Constanz zu erzielen, ist nur sehr klein, denn für die Berechnung kommt stets nur $(v-b)$ in Betracht; dieses ist bei den Flüssigkeitsvoluminis klein gegen v und b und daher genügt eine kleine Aenderung des b , um eine grosse von $(v-b)$ hervorzubringen.

Derselbe Umstand, dass für die Darstellung von $b = f(v)$ noch Glieder höherer Ordnung für kleine Volumina in Betracht kommen, erklärt einen Widerspruch zwischen Theorie und

Berechnung: Nach den kritischen Bedingungen (p. 67) müsste, wenn die Annahme

$$b = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v}$$

auch für die kritische Dichte genüge,

$$C_{\phi_{\kappa}} = 2,25 \cdot v_{\kappa} = 2,25 \cdot 4,266 = 9,598 \text{ cm}^3$$

ergeben. Der Mittelwert von

$$v \cdot \int_v^{v_{\kappa}} \frac{dv}{v-b}$$

ist aber nach der vorstehenden Tabelle bei $\vartheta = \vartheta_{\kappa}$, wenn man nur die Zahlen bis $v = 8 \text{ cm}^3$ berücksichtigt,

$$C_{\phi_{\kappa}} = 9,016 \text{ cm}^3 = 2,113 v_{\kappa}.$$

Die Differenz von fast 6 Proc. ist darauf zurückzuführen, dass die angenommene Darstellung von $b = f(v)$ nicht genügt für kleine Volumina. Da es aber unmöglich ist, aus den kritischen Bedingungen allein das Zusatzglied der Reihe für b zu ermitteln, welches eine exacte Uebereinstimmung herstellen kann, so muss man sich mit der erreichten Annäherung begnügen. Aus demselben Grunde halte ich es aber für rationeller, den Mittelwert $C_{\phi_{\kappa}}$ der Tabelle für weitere Berechnungen zu verwenden und nicht den theoretischen.

8. Wenn es nun noch gelingt, C_{ϕ} als Function der Temperatur darzustellen, so ist das Problem der Berechnung der Isothermen innerhalb der angegebenen Grenzen gelöst. Erst nach langen vergeblichen Berechnungen fand ich als zweite rein empirische Regel, dass sich C_{ϕ} am einfachsten und genauesten darstellen lasse durch

$$C_{\phi} = C_{\phi_{\kappa}} \cdot \left(\frac{\vartheta_{\kappa}}{\vartheta} \right)^{3/2}.$$

Die folgende Tab. IV gibt unter „beobachtet“ die Mittelwerte der C_{ϕ} nach Tab. III für jede Isotherme, und zwar sind zur Bildung derselben die Zahlen bis $v = 8 \text{ cm}^3$ verwendet, unter „berechnet“ findet sich das Ergebnis der Berechnung nach der Gleichung.

Tabelle IV.

ϑ	C_ϑ beob.	C_ϑ ber.
	Mittelwerte nach Tab. III	$C_\vartheta = C_\infty \left(\frac{C_\infty}{\vartheta} \right)^{1/2}$
553	6,723	6,853
583	7,157	7,247
513	7,615	7,673
493	8,060	8,144
473	8,632	8,670
460,8	9,016	9,016
453	9,288	9,250
443	9,522	9,562
433	9,880	9,895
423	10,25	10,25
413	10,62	10,62
403	11,06	11,08
393	11,51	11,46
383	12,02	11,90
373	12,70	12,38
363	13,17	12,90
353	13,96	13,44

Die Uebereinstimmung ist nur bei der höchsten und bei der niedrigsten Temperatur nicht ganz vollkommen, sonst aber durchgängig auf weniger als 1 Proc. vorhanden.

Folglich können wir den Dampfzustand des Isopentans bis kurz vor dem kritischen Volumen darstellen durch

$$\int_{v-b}^{\infty} \frac{dv}{v} = \frac{C_\infty \vartheta^{1/2}}{v \cdot \vartheta^{1/2}} = 2,116 \frac{v_\infty}{v} \cdot \frac{\vartheta^{1/2}}{\vartheta^{1/2}}$$

oder

$$\int P \cdot dv = R \vartheta \cdot \int \frac{dv}{v-b} = 2,116 \cdot R \vartheta \cdot \frac{v_\infty}{v} \cdot \frac{\vartheta^{1/2}}{\vartheta^{1/2}},$$

worin zu setzen ist

$$b = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v}, \quad b_c = \frac{2}{3} v_\infty.$$

Für $v > 20$ kann

$$\int_{v-b}^{\infty} P \cdot dv = R \vartheta \cdot \ln \frac{R \vartheta}{p(v-b)}$$

gesetzt werden, also der Druck p nach

$$p = \frac{R \vartheta}{v - b_0} e^{-2,116 \cdot \frac{v_n}{v} \cdot \frac{\vartheta_n^{3/2}}{\vartheta^{3/2}}}$$

berechnet werden.

Soweit kann man zunächst mit der Berechnung der Isothermen gelangen.

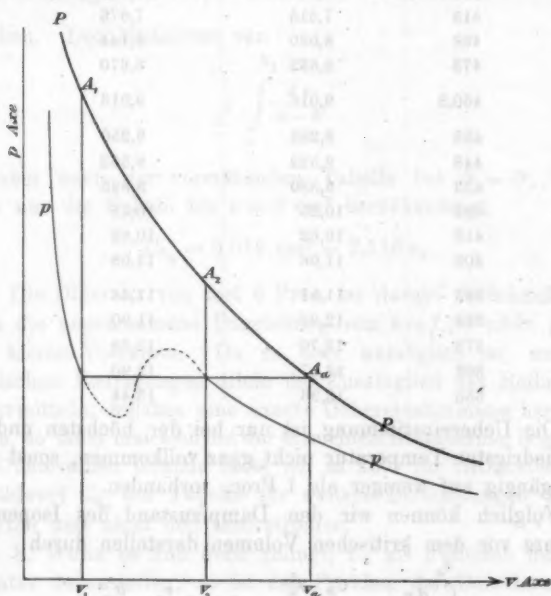


Fig. 2.

9. Es fragt sich nun weiter, ob die hier gefundenen beiden empirischen Regeln so weit zuverlässig sind, dass man sie auf den flüssigen Zustand übertragen darf.

Den besten Prüfstein bildet hier die Berechnung der Verdampfungswärme.

Nach den Regeln soll stets sein

$$\int_v^{\infty} P \cdot dv = \left(a \frac{R \vartheta_n^{3/2} \cdot v_n}{\vartheta^{3/2}} \right) \cdot \frac{1}{v},$$

worin a ein aus den kritischen Bedingungen zu ermittelnder Factor ist, bei Isopentan $a = 2,116$.

Stelle also in der vorstehenden Fig. 2 die P -Curve den Gesamtdruck

$$P = p + \pi = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

als Function von v dar, und die p -Curve die thatsächlich beobachtete Isotherme, so stellt für das Sättigungsvolumen der Flüssigkeit v_1 die isotherme Fläche $v_1 A_1 A_2 v_2$ die Arbeit

$$\int_{v_1}^{v_2} P dv$$

dar, für welche die empirischen Regeln gelten sollen; ebenso giebt für das Sättigungsvolumen des Dampfes v_2 die Fläche $v_2 A_2 A_3 v_3$ die graphische Darstellung der Arbeit

$$\int_{v_2}^{v_3} P \cdot dv.$$

Die Differenz beider, also die Fläche $v_1 A_1 A_2 v_2$ soll nach den empirischen Regeln gegeben sein durch

$$v_1 A_1 A_2 v_2 = \int_1^2 P \cdot dv = \frac{a \cdot R \vartheta_c^{3/2} \cdot v_c}{\vartheta_c^{3/2}} \left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right],$$

worin $a = 2,116$ für Isopentan ist.

Nun ist stets

$$\int_1^2 P \cdot dv = \int_1^2 p \cdot dv + \int_1^2 \pi dv.$$

$\int_1^2 \pi dv$ ist die Arbeit der Gewichtseinheit gegen den Cohäsionsdruck beim isothermen Uebergang aus dem flüssigen in den Zustand des gesättigten Dampfes, oder die mechanisch gemessene innere Verdampfungswärme $J \cdot \varrho$.

Ferner muss nach dem Clausius-Maxwell'schen Theorem

$$\int_1^2 p \cdot dv = p(v_2 - v_1)$$

sein, also

$$\int_1^2 P \cdot dv = J \cdot \varrho + p(v_2 - v_1) = Jr,$$

worin Jr die ganze mechanisch gemessene Verdampfungswärme bedeutet. Diese ist aber auch durch die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie gegeben durch

$$Jr = (v_2 - v_1) \vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta}.$$

Also muss allgemein sein:

$$Jr = (v_2 - v_1) \vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = \frac{a R \vartheta^{3/2} \cdot v_s}{\vartheta^{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

oder

$$(13) \quad v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = a v_s \cdot R \vartheta^{3/2} = C.$$

Für Isopentan ist $a = 2,116$, also

$$v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} = 2,116 \cdot v_s \cdot R \vartheta^{3/2} = C.$$

Die folgende Tab. V enthält die Prüfung dieser Gleichung an Isopentan; die Ueberschriften der Columnen erklären sich von selbst, nur sei bemerkt, dass bei der Berechnung von C die Druckgrößen auf g/cm^2 umgerechnet sind.

Tabelle V.

Isopentan. $M = 71,85$ im Sättigungszustand.

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm ³	v_2 cm ³	$C = v_1 v_2 \vartheta^{3/2} \frac{dp_s}{d\vartheta}$ [g/cm ⁴ · (° C.) ^{3/2}]
460,8	25005	—	4,266	4,266	—
458	22262	388,0	2,859	7,952	10,07 · 10 ⁷
448	19094	300,0	2,555	10,78	10,48
438	16285	265,0	2,3775	13,71	10,56
423	13804	233,0	2,2495	17,15	10,63
413	11620	205,0	2,1540	21,10	10,63
403	9707	179,0	2,0720	26,10	10,67
398	8040	155,5	2,0035	32,35	10,67
388	6586	134,0	1,9455	39,70	10,56
373	5355	115,0	1,8945	49,50	10,57
353	3400	82,2	1,8050	77,80	10,41
333	2036	56,0	1,7335	128,0	10,31
313	1131	35,9	1,6700	223,5	10,08
293	572,6	21,25	1,6140	424,0	9,905

Der Ausdruck

$$C = v_1 \cdot v_2 \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta}$$

ergibt sich also thatsächlich als constant und zwar ist, wie man aus der Tab. V ersieht, die Berechnung ausgedehnt bis zu den niedrigsten Temperaturen, für welche Beobachtungen vorliegen.

Die Zahlen schwanken um etwa 7 Proc., das ist nicht wohl anders zu erwarten, wenn man bedenkt, dass vier experimentelle Grössen multiplicativ in C zusammentreten; die Zahlen verraten weiter einen gewissen systematischen Gang derart, dass sie von der kritischen Temperatur anfangend erst etwas zunehmen, dann wieder abnehmen und verraten dadurch, dass die empirische Regel der Temperaturabhängigkeit noch nicht exact richtig getroffen ist. Da aber der Gang nur gering ist, darf man wohl das Mittel nehmen und findet aus den Sättigungsdaten für Isopentan berechnet:

$$C = v_1 \cdot v_2 \vartheta^{3/2} \frac{d p_s}{d \vartheta} = 10,42 \cdot 10^7 \text{ g/cm}^4 \cdot ^\circ\text{C}^{3/2}.$$

Dieselbe Grösse soll auch nach den vorausgegangenen Isothermenberechnungen, also nach den Beobachtungen über ungesättigten Dampf sein:

$$C = 2,116 v_{\infty} \cdot R \vartheta^{3/2} = 9,016 R \vartheta^{3/2} = 10,49 \cdot 10^7 \text{ g/cm}^4 \cdot ^\circ\text{C}^{3/2}.$$

Also ergibt sich auch vollständig exacte quantitative Uebereinstimmung im Zahlenwert der Constante.

Da hiernach die beiden für

$$\int_v^{\infty} P \cdot dv$$

aus den Isothermen bei nicht zu kleinem v gefolgerten empirischen Regeln eine man darf wohl sagen exacte quantitative Berechnung der Verdampfungswärme ergeben, so darf man wohl schliessen, dass sie auch auf die kleinsten Flüssigkeitsvolumina ausgedehnt werden können und damit ist wenigstens theoretisch die Möglichkeit gegeben, den Verlauf der b -Function auch für die kleinsten Volumina zu berechnen und auch die Möglichkeit, die Curve der Drucke p durch die labilen Zustände zwischen den Sättigungspunkten hindurch zu verfolgen.

10. Die praktische Ausführung stösst allerdings auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Denn setzt man in

$$J.r = \int_1^2 P.dv = R\vartheta \cdot \int_1^2 \frac{dv}{v-b}$$

für P nach der erweiterten Zustandsgleichung von Boltzmann eine Gleichung von der Form:

$$P = \frac{R\vartheta}{v} \left(1 + \frac{b_c}{v} + \alpha_1 \left(\frac{b_c}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{b_c}{v} \right)^3 + \dots \right)$$

an, und sucht die Coefficienten $\alpha_1 \alpha_2 \dots$ empirisch aus den Daten der Verdampfungswärme zu bestimmen, so treten in der durch die Integration entstehenden Reihe stets Glieder von b_c/v_1 und b_c/v_2 und deren höhere Potenzen auf. Für den flüssigen Zustand ist aber, sofern man nicht in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes bleibt, b_c/v_1 beträchtlich grösser als 1; daher convergirt die Reihe, welche man für die Verdampfungswärme erhält, nicht schnell genug, um eine praktische Verwendung zuzulassen.

Ich habe daher wiederum nach einem geschlossenen Ausdruck für P gesucht und habe den schon benutzten

$$P = R\vartheta \cdot \frac{v}{(v - \frac{1}{2}b_c)^2} \quad \text{oder} \quad b = b_c - \frac{1}{2} \frac{b_c^2}{v}$$

angenommen. Hierzu lag um so mehr Veranlassung vor, als dann

$$J.r = R\vartheta \cdot \left[\ln \frac{v_1 - \beta}{v_2 - \beta} + \frac{\beta}{v_1 - \beta} - \frac{\beta}{v_2 - \beta} \right], \quad \beta = \frac{b_c}{2}$$

wird, und das ist dieselbe Gleichung, welche Hr. S. R. Milner¹⁾ aus rein kinetischen Betrachtungen abgeleitet hat. Es tritt hier wieder die vollkommene Parallele hervor zwischen den kinetischen Betrachtungen, von denen auch ich ausgegangen war, und den energetischen, die ich allein nur noch verfolgt habe.

Berechnet man für Isopentan diejenigen Werte von $\beta = (b_c/2)$, welche den Beobachtungen der Verdampfungswärme genügen, so ergibt sich:

1) S. R. Milner, Phil. Mag. (5) 43. p. 291—304. 1897. Hr. Milner wendet diese Gleichung auf die innere Verdampfungswärme an und setzt $\beta = b_c$.

Tabelle VI.

ϑ	$\frac{Jr}{R\vartheta}$	$\beta = \frac{b_c}{2}$
460,8	—	—
453	1,989	1,2295
443	2,834	1,262
433	3,471	1,270
423	4,013	1,274
413	4,491	1,272
403	4,970	1,274
393	5,452	1,274
383	5,846	1,268
373	6,327	1,265
353	7,220	1,258

Die sich ergebenden Werte für β , also auch für $b_c = 2\beta$ sind fast constant, indessen muss man beachten, dass für die Berechnung von Jr stets $v - b$ in Betracht kommt; wenn nun auch b nur um 1—2 Proc. schwankt, so macht das auf $v - b$ doch erheblich viel mehr aus, weil $v - b$ klein gegen b ist. Daher habe ich für die folgende Berechnung stets die Einzelwerte festgehalten, diese Berechnung als eine mehr schematische aber nur an einigen Isothermen durchgeführt.

Nach den empirischen Regeln soll nun stets nach Gleichung (10)

$$(10) \quad \ln \frac{v_a - \beta}{v - \beta} + \frac{\beta}{v - \beta} - \frac{\beta}{v_a - \beta} = \frac{C_\phi}{v}$$

sein, denn aus der Differenz dieses Ausdruckes für die Sättigungsvolumina v_1 und v_2 entsteht ja die Gleichung der Verdampfungswärme.

Die Werte von v , bei denen v_a ein Maximum bez. Minimum, also

$$p = \frac{R\vartheta}{v_a - b_a}, \quad b_a = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v_a}$$

ein Minimum bez. Maximum hat, sind demnach analog Gleichung (11a) gegeben durch:

$$(11a) \quad \frac{C_\phi}{v^2} = \frac{1}{v - \beta} + \frac{\beta}{(v - \beta)^2},$$

oder durch

$$v^3 - C_\phi v^2 + 2\beta C_\phi v - C_\phi \beta^2 = 0.$$

Man erhält also drei Werte v_{m_1} , v_{m_2} , v_{m_3} , für welche p ein Maximum bez. Minimum hat, von diesen liegen zwei zwischen den Sättigungsvolumina v_1 und v_3 , während eins bei einem Volumen liegt, welches überhaupt nicht vorkommt; dieses dritte Maximum hat also keine physikalische Bedeutung.

Sind die Werte v_m berechnet, so kann man nach Gleichung (10) die correspondirenden Werte von v_a berechnen, und da b_a nach der Festsetzung von

$$b_a = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v_a}$$

gegeben ist, auch $p = (R \vartheta / v_a - b_a)$ berechnen. In ähnlicher Weise kann man dann auch das dritte Volumen v_3 berechnen, in dem der Druck gleich dem Sättigungsdruck wird.

In der folgenden Tab. VII ist diese Berechnung für einige Isothermen des Isopentans durchgeführt mit den in Tab. V und VI angegebenen Werten der Constanten. Unter v_1 , v_2 , v_3 sind die Sättigungsvolumina und das dritte Volumen v_3 angegeben, bei welchem $p = p_s$ wird; v_{m_1} , v_{m_2} , v_{m_3} sind die Volumina, bei denen ein Maximum oder Minimum von p eintritt und p_{m_1} , p_{m_2} sind die minimalen bez. die maximalen Werte von p , p_s der Sättigungsdruck.

Tabelle VII.

ϑ	v_1 cm ³	v_1	v_2	v_{m_1}	v_{m_2}	v_{m_3}	p_{m_1} mm Hg	p_{m_2} mm Hg	p_s
443	2,555	10,73	2,925	0,957	2,705	5,841	18950	21600	19094
423	2,2495	17,15	2,800	0,977	2,500	6,913	13220	18070	13804
403	2,072	26,10	2,800	0,981	2,3525	7,857	8880	15460	9707
473	1,8945	49,50	2,700	0,989	2,1685	9,311	4341	12320	5355

Verfolgt man den Druck bei irgend einer dieser Isothermen, etwa bei $\vartheta = 403$, so würde der Sättigungsdruck $p_s = 9707$ mm Hg beim Volumen $v_1 = 2,072$ cm³ erreicht sein, p nimmt dann ab bis zum Minimum von $p = 8880$ bei $v = 2,3525$, erreicht dann wieder den Sättigungsdruck bei $v = v_3 = 2,8$ cm³, nimmt bei grösserem Volumen zu bis zum Maximum von 15460 mm bei $v = 7,857$ cm³ und erreicht dann wieder den Sättigungsdruck bei $v = v_2 = 26,10$ cm³.

Es ist auch ohne graphische Darstellung dieses Verlaufes erkennbar, dass der hier berechnete Verlauf der p -Curve nicht das Maxwell-Clausius'sche Theorem

$$\int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = p(v_2 - v_1)$$

erfüllt, aber wenn man die Berechnung genauer verfolgt, erkennt man, dass eine geringe Ungenauigkeit des b schon eine beträchtliche Verringerung des minimalen und maximalen Druckes nach sich zieht; dass also der hier sich zeigende Mangel auf die Unsicherheit der Kenntnis der b -Function zurückzuführen ist.

Immerhin darf man wohl die Annahme, dass b nur Volumenfunction, nicht Temperaturfunction sei, und durch

$$b = b_c - \frac{1}{4} \frac{b_c^2}{v}$$

dargestellt werden kann, als eine ansehen, welche auch im flüssigen Zustand sehr nahe den Verlauf der b -Function darstellt, denn sie giebt den Verlauf von p , den wir in den nicht beobachtbaren Zuständen zwischen den Sättigungspunkten erwarten müssen.

Ich habe diese Berechnung noch aus einem anderen Grunde durchgeführt. Wie schon bemerkt, ist die Regel der Temperaturabhängigkeit der Constante C_ϕ eine empirische, nicht exact zutreffende. Ich hielt es für möglich, dass man aus der Gleichung

$$(11a) \quad \frac{C_\phi}{v^2} = \frac{1}{v - \beta} + \frac{\beta}{(v - \beta)^2},$$

welche die Lage der maximalen und minimalen Drucke bestimmt, eine bessere Aussage für die Temperaturabhängigkeit von C_ϕ herleiten könne. Das ist mir infolge der Unsicherheit der b -Function nicht gelungen; ich habe mich daher mit der erreichten Annäherung bescheiden müssen.

11. Es bleibt noch der Nachweis zu erbringen übrig, dass die an Isopentan durchgeführte Berechnung auch auf andere Stoffe angewendet werden kann, dass also die beiden empirischen Regeln allgemeine Gültigkeit haben. Dieser Nachweis wird am einfachsten durch die Anwendung der Regeln

auf die Sättigungszustände erbracht. Es fragt sich also, ob die Gleichung (13)

$$(13) \quad v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta} = a v_n \cdot R \vartheta^{3/2} = C$$

für alle Stoffe besteht.

Zum Beweise stelle ich in den folgenden Tab. VIII u. IX die Berechnung dieser Grösse zunächst für Benzol nach den Beobachtungen von S. Young¹⁾ und für Aether nach Ramsay und Young²⁾ zusammen in ähnlicher Weise, wie es in Tab. V für Isopentan geschah.

Tabelle VIII.

Benzol. $M = 77,84$ im Sättigungszustand.

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{d p_s}{d \vartheta}$ mm Hg	v_1 cm ³	v_2 cm ³	$C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta}$ [g/cm ⁴ · (°C.) ^{3/2}]
561,5	36395	—	3,291	3,291	—
553	32782	420	2,2154	6,024	9,901 · 10 ⁷
543	28852	373	2,0063	7,772	10,02
533	25329	333	1,8770	9,635	10,07
523	22182	299	1,7827	11,68	10,13
513	19352	268	1,7091	14,01	10,14
503	16825	241,5	1,6487	16,72	10,21
493	14521	218,5	1,5986	19,93	10,37
483	12453	193,5	1,5546	23,76	10,32
473	10650	170,0	1,5139	28,19	10,14
463	9045	151,7	1,4798	33,59	10,21
453	7617	133,0	1,4480	40,20	10,16
443	6384	115,9	1,4198	47,91	9,999
433	5300	102,5	1,3918	57,67	10,07
423	4335	89,0	1,3680	69,61	10,03
413	3520	76,0	1,3440	85,16	9,92
403	2825	64,6	1,3214	105,1	9,87
393	2238	53,9	1,3000	131,0	9,720
383	1748	44,7	1,2806	165,7	9,670
373	1344	36,6	1,2615	213,2	9,652
363	1016	30,5	1,2436	280,0	9,999
353	755	24,5	1,2278	367,4	9,970

1) S. Young, Journ. chem. soc. London 55. p. 486—521. 1889; 59. p. 125—139. 1891.

2) W. Ramsay u. S. Young, Philosoph. Transact. London 178. p. 57—93. 1887.

Tabelle IX.

Aether. $M = 73,84$ im Sättigungszustand.

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	r_1 cm ³	r_2 cm ³	$C = r_1 \cdot r_2 \cdot \vartheta^{2/3} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta}$ [g/cm ³ · (°C.) ^{2/3}]
467,4	27060	—	3,810	3,810	—
466	26800	472	3,030	4,970	9,722 · 10 ⁷
465	26831	446	2,900	5,476	9,658
463	25513	407	2,730	6,172	9,290
458	23632	363	2,489	7,579	9,160
453	21800	336,4	2,343	8,815	9,108
443	18671	300,4	2,147	11,45	9,360
433	15778	266,7	2,021	14,47	9,555
423	13262	234,9	1,931	18,01	9,664
413	11051	205,8	1,857	22,28	9,718
403	9155	178,6	1,792	27,49	9,678
393	7513	154,0	1,735	34,09	9,642
383	6082	131,5	1,684	42,57	9,606
373	4855	110,5	1,638	53,55	9,490
363	3831	93,01	1,600	67,70	9,252
353	2974	77,00	1,562	86,60	9,392
343	2304	62,84	1,531	112,1	9,314
333	1734	50,62	1,502	147,7	9,206
323	1276	40,10	1,479	196,9	9,218
313	921	31,16	1,450	268,0	9,120
273	184,9	8,84	1,358	1209	8,900

Bei Benzol ist die Constanz von C völlig befriedigend; bei Aether tritt eine Unregelmässigkeit in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes auf, welche wohl auf die Unsicherheit von $dp_s/d\vartheta$ zurückzuführen ist. Eine ähnliche Unsicherheit zeigt sich auch bei Isopentan in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur. Die Zahlen für Aether zeigen bei den niedrigsten Temperaturen eine, wenn auch kleine, so doch regelmässige Abnahme des C .

Um noch an anderen möglichst differenten Stoffen dieselbe Gesetzmässigkeit zu erproben, berechne ich in derselben Art schweflige Säure nach Cailletet und Mathias¹⁾ und Kohlensäure:

1) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de phys. (3) 6. p. 414 bis 426. 1887.

Tabelle X.

Schweflige Säure SO_2 . $M = 63,90$ im Sättigungszustand.

ϑ	p , Atm.	$\frac{dp}{d\vartheta}$ Atm.	v_1 cm ³	v_2 cm ³	$C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}$ [g/cm ⁴ · (° C.) ^{1/2}]
429	78,9	1,28	1,923	1,923	4,346 · 10 ⁷
423	71,45	1,205	1,318	3,234	4,616
418	65,6	1,145	1,214	3,847	4,721
413	60,0	1,06	1,142	4,545	4,770
403	50,0	0,922	1,045	6,212	5,065
393	41,56	0,802	0,9815	8,034	5,090
383	33,95	0,687	0,935	10,02	4,985
373	27,82	0,574	0,8982	13,19	5,180
363	22,47	0,487	0,8656	16,34	4,914
353	18,09	0,419	0,8382	20,62	4,962
343	14,09	0,370	0,8150	25,71	5,090
333	10,69	0,295	0,7940	32,25	4,741
323	8,19	0,227	0,7740	40,81	4,300
313	6,15	0,184	0,7564	55,86	4,434
303	4,52	0,145	0,7406	74,63	4,350
293	3,24	0,112	0,7250	103,1	4,337
283	2,26	0,0855	0,7110	144,9	4,334

Tabelle XI.

Kohlensäure CO_2 . $M = 43,9$ im Sättigungszustand.

ϑ	p , Atm.	$\frac{dp}{d\vartheta}$ Atm.	v_1 cm ³	v_2 cm ³	$C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}$ [g/cm ⁴ · (° C.) ^{1/2}]
304,85	72,9	1,71	2,155	2,155	4,355 · 10 ⁷
303	70,7	1,60	1,672	2,994	4,363
298	63,3	1,45	1,422	4,167	4,565
293	56,3	1,30	1,308	5,262	4,688
288	50,0	1,20	1,228	6,329	4,904
283	44,2	1,10	1,168	7,518	4,750
273	34,3	0,90	1,095	10,42	4,781
263	26,76	0,771	1,042	13,70	4,847
253	19,93	0,602	1,000	18,87	4,721
243	17,12	0,542	0,9835	23,10	4,977

Auch bei diesen Stoffen zeigt sich C nahezu constant, allerdings nicht so genau wie bei den ersten Stoffen, aus verschiedenen Ursachen; bei SO_2 sind eine ganze Reihe der Druckangaben durch Interpolation gewonnen, dass damit der Differentialquotient unsicher wird, ist wohl selbstverständlich. Bei CO_2 sind bei Temperaturen über 0°C . die Beobachtungen von Amagat verwendet, bei Temperaturen unter 0°C . die Beobachtungen von Cailletet und Mathias für die Volumina und für die Drucke unter 0° die Regnault'schen Beobachtungen. Hier sind also die zur Berechnung nötigen Daten aus verschiedenen Beobachtungen zusammengesucht und das bringt ja naturgemäss immer grössere Unsicherheit mit sich.

Da sich somit C innerhalb enger Grenzen constant ergibt bei so verschiedenartigen Stoffen, bei denen die kritischen Temperaturen ganz verschieden liegen, die moleculare Zusammensetzung eine ganz verschiedene ist, so darf man wohl schliessen, dass das entwickelte Rechnungsverfahren allgemein gültig ist und dass die mehrfach ausgesprochene Vermutung, dass moleculare Vorgänge, wie Dissociation oder Polymerisationen, die genauere Berechnung der Isothermen verhindern, nicht allgemein zutrifft.

Wenn nun auch im ganzen die Constanz von C auf wenige Procente als erwiesen angesehen werden darf, so zeigen sich doch systematische Abweichungen bei Temperaturen, welche sehr weit unter der kritischen liegen, und vielleicht auch wie schon bemerkt, in unmittelbarster Nähe des kritischen Punktes. Die letzteren sind allerdings nicht sicher genug zu verfolgen, auf sie soll also nicht noch eingegangen werden. Die ersteren sind aber zweifellos, können sich aber nur zeigen bei solchen Stoffen, deren kritische Temperatur sehr hoch liegt. Bei Wasser liegt diese sehr hoch, nach Batelli bei $t = 364,3^\circ \text{C}$. oder $\vartheta = 637,3$; wir kennen die Daten für die Sättigungszustände nach Ramsay und Young¹⁾ bez. Regnault bis $\vartheta = 543$ und mit diesen Daten ergibt sich folgende Tabelle:

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. London 183. p. 107 bis 130. 1892.

Tabelle XII.

Wasser im Sättigungszustand. $\vartheta_N = 637,8$.

ϑ	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm ³	v_2 cm ³	$C = v_1 \cdot v_2 \cdot \vartheta^{3/2} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta}$ [g/cm ⁴ · (°C) ^{1/2}]
543	634,0	1,3000	36,70	5,200 · 10 ⁸
533	568,3	1,2750	42,40	5,140
523	502,0	1,2516	50,30	5,141
513	440,0	1,2319	60,65	5,195
503	378,5	1,2122	73,00	5,135
493	329,4	1,1915	87,70	5,121
483	284,4	1,1734	105,2	5,069
473	243,4	1,1567	127,3	4,998
463	206,5	1,1412	155,3	4,958
453	173,4	1,1260	191,7	4,905
443	144,1	1,1124	239,2	4,862
433	118,5	1,0996	301,8	4,819
423	96,17	1,0880	385,8	4,775
413	77,06	1,0791	500,1	4,749
403	60,90	1,0678	657,2	4,701
393	47,35	1,0594	878,5	4,670
383	36,27	1,0510	1192	4,628
373	27,14	1,0432	1658	4,596
353	14,39	1,0289	3379	4,512
333	6,924	1,017	7653	4,452
313	2,935	1,0077	19644	4,376
293	1,060	1,0017	58720	4,253
273	0,330	1,0001	210000	4,254

Nach dieser Tabelle zeigt der Factor C auch beim Wasser in dem Temperaturgebiet 543—493 eine merkliche Constanz und wir werden wohl nach den an den anderen Substanzen gemachten Erfahrungen schliessen dürfen, dass er auch bei höheren Temperaturen sich als constant ergeben würde. Bei niedrigeren Temperaturen ist aber unverkennbar eine Abnahme vorhanden.

12. Wenn ich zum Schluss die Berechnungen dieser Arbeit kurz zusammenfasse, so geschieht es nicht allein, um den innegehaltenen Gedankengang frei von Einzelheiten klar hervortreten zu lassen, sondern auch um auf diejenigen Punkte auf-

merksam zu machen, an denen rein theoretische Ueberlegungen nun einsetzen müssen, um den gefundenen empirischen Gesetzmässigkeiten eine sichere physikalische Deutung zu geben.

In der Zustandsgleichung von van der Waals

$$p + \pi = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

wird (Abschnitt 2) die Summe des thatsächlich beobachteten Druckes p und des unbekannten Cohäsionsdruckes π als eine Unbekannte P betrachtet; man kann P als den Druck einer cohäsionsfreien Substanz mit räumlich ausgedehnten Moleculen bezeichnen. Es wird dann nach den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie die Arbeit berechnet, welche eine solche Substanz zu leisten im stande ist, wenn sie sich vom Volumen v der cohärirenden Substanz bis zum Volumen v_a der nicht cohärenten Substanz beim Druck p isotherm ausdehnt. Diese Arbeit giebt dann stets ein Mittel, den Gesamtdruck P in seine Componenten p und π zu zerlegen, denn stets ist bei constantem b

$$A = \int_v^{v_a} P dv = R\vartheta \cdot \ln \frac{P}{p},$$

also

$$p = P e^{-\frac{A}{R\vartheta}} = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{A}{R\vartheta}};$$

bei inconstantem b

$$A = \int_v^{v_a} P dv = R\vartheta \cdot \ln \frac{P}{p} + \int_b^{b_a} P \cdot db,$$

also

$$d = P \cdot e^{-\left[\frac{A}{R\vartheta} - \frac{1}{R\vartheta} \int_b^{b_a} P db\right]} = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\left[\frac{A}{R\vartheta} - \frac{1}{R\vartheta} \int_b^{b_a} P db\right]}.$$

Gelingt es also über diese Arbeit eine Aussage zu machen, so ist ein neues principium divisionis gewonnen, ein Mittel, ohne die bekannte Hypothese von van der Waals P in seine Bestandteile zu trennen.

Alle weiteren Berechnungen drehen sich also um die Frage, ob für A solche Aussagen gewonnen werden können. Die erste rohe Annäherungsrechnung im Abschnitt 3 führt zu der Annahme, dass diese Arbeit bei constanter Temperatur umgekehrt proportional dem Volumen der cohärirenden Substanz beim Drucke p sei. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den im Abschnitt 4 erbrachten Nachweis, dass ihre Einführung dem Ausdruck für p die mathematischen Eigenschaften giebt, welche nötig sind, um die Mannigfaltigkeit der oberen, kritischen und unteren Isothermen darzustellen. Man ist hier also auf einen Ausdruck für p gestossen, der ganz anders beschaffen als der van der Waals'sche, doch dieselben Eigenschaften hat, wie dieser bisher einzige, welcher eine Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes ergiebt. Die in Abschnitt 5 angeschlossenen numerischen Berechnungen an Isopentan zeigen, dass schon unter der Annahme $b = \text{const.}$ ein Anschluss an die thatsächlichen Beobachtungen auf wenige Procente erreicht ist. Sie zeigen weiter auch den Weg zur weiteren Vervollkommenung der Berechnung, der in der Annahme $b = f(v)$ dargestellt ist.

Damit tritt nun allerdings eine Unsicherheit auf, die ganz zu überwinden überhaupt nicht möglich zu sein scheint, denn es muss, um das Problem überhaupt mathematisch behandelbar zu machen, eine bestimmte Annahme über diese Function gemacht werden. Eine solche wird in Uebereinstimmung mit den theoretischen Ueberlegungen gemacht und die dieser Annahme entsprechende Constantenbestimmung im Abschnitt 6 ausgeführt. Die sich anschliessende numerische Berechnung im Abschnitt 7 zeigt, dass thatsächlich die Annahme, die isotherme Arbeit A sei der Dichte proportional, sich in allen Isothermen des Isopentans im Dampfzustande bewahrheitet. Weiter ergeben die Berechnungen im Abschnitt 8 auch eine Abhängigkeit dieser Arbeit von der Temperatur so, dass der Dampfzustand als beschrieben erachtet werden kann durch die Gleichung

$$A = \int_v^{v_a} P \cdot dv = R \vartheta_a a \frac{v_a}{v} \cdot \frac{\vartheta_a^{1/2}}{\vartheta^{1/2}},$$

worin a ein Factor ist, welcher für jede Substanz aus dem kritischen Zustande zu ermitteln ist, und der vermutlich bei allen normal sich verhaltenden Substanzen nahezu 2 ist.

Die Anwendung der gewonnenen empirischen Regeln auf die Verdampfungswärme des Isopentans zeigt dann im Abschnitt 9, dass diese Regeln auch auf den flüssigen Zustand ausgedehnt werden können und zu einer quantitativ exacten Berechnung der Verdampfungswärme führen. Der im Abschnitt 10 ausgeführte Versuch, den Verlauf der b -Function für kleine Volumina aus der Verdampfungswärme genauer zu berechnen, missglückt und ich fürchte, dass der überhaupt unausführbar ist. Denn für die Berechnung von A ist stets die Grösse des Covolumens ($v - b$) entscheidend; dieses beträgt aber im flüssigen Zustande nur einen geringen Bruchtheil der beiden Grössen, aus deren Differenz es zu berechnen ist. Die Berechnungen im Abschnitt 10 zeigen aber auch, dass die erreichte Annäherung in der Darstellung der b -Function eine sehr hohe ist. Endlich ergibt die Ausdehnung der Berechnungen auf andere Substanzen im Abschnitt 11, dass das eingeschlagene Rechnungsverfahren allgemein gültig ist und auf alle Substanzen vermutlich übertragen werden darf.

Von den empirischen Regeln scheint diejenige, welche die Arbeit A der Dichte proportional setzt, streng gültig zu sein. Einmal verleiht diese Annahme dem Ausdruck für p die Eigenschaften der Continuität, zweitens berechnet man mit ihr die Verdampfungswärmen fast exact genau. Dagegen ist die zweite Regel, die der Temperaturabhängigkeit, sicherlich nicht streng zutreffend; das zeigt sich an der Berechnung der Sättigungszustände des Wassers. Ich habe vergeblich gesucht eine andere Aussage an ihre Stelle zu setzen, eine Aussage darüber, dass und wie die im kritischen Punkte zusammenfallenden Maxima und Minima des Druckes bei niederen Temperaturen auseinanderücken, schien mir dazu geeignet. Diese Bemühungen hatten keinen Erfolg; ebensowenig vermochte ich mit der Annahme von Reinganum, dass die b -Function auch Temperaturfunction sei, einen Erfolg erzielen.

Auf dem hier eingehaltenen Wege scheint ein Fortschritt nicht mehr erreicht werden zu können; denn die eingeschlagene Berechnungsmethode teilt mit allen energetischen Betrachtungen

den Nachteil, dass sie über den mechanischen Vorgang keine Aussage macht, und erst die Erforschung dieses wird, glaube ich, eine Deutung der zweiten Regel geben können. Man wird dabei wohl immer wieder auf ein bestimmtes Bild von dem kinetischen Vorgang zurückgreifen müssen, etwa in der Art, wie das im Abschnitt 1 angenommene, von welchem die ganze Untersuchung ihren Ausgang nahm.

Hannover, Kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen 25. Februar 1900.)

wöhl
freie
ihnen
negat
mit v
könn
same
der K
I
Ionen
die I
„ be
ihre a
X, be

strom
dass
die S
setzt

Weg
Grun

l. p.
p. 62.

3. Beiträge zur Theorie der elektrischen Strömung in Gasen¹⁾; von J. Stark.

I.

1. *Form und Abhängigkeit der Strömung.* — In den gewöhnlichen Leitern, Metallen und Elektrolyten, ist die mittlere freie Weglänge der elektrischen Teilchen, Ionen, klein. Ist in ihnen eine elektrische Strömung, Gegenbewegung positiver und negativer Ionen, vorhanden, so wandern diese im allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Querschnitt; wir können indes den positiven und den negativen Ionen je eine gemeinsame mittlere Geschwindigkeit zueignen und diese proportional der Kraft setzen, die in dem betreffenden Querschnitt wirkt.

Es sei nur eine Art positiver und eine Art negativer Ionen vorhanden. Es sei J_g die Gesamtstromdichte, J_p bez. J_n die Dichte des Stromes der positiven bez. negativen Ionen, n_p bez. n_n ihre Zahl in der Volumeneinheit (Ionisation), v_p bez. v_n ihre absolute Beweglichkeit (Geschwindigkeit unter der Kraft Eins), X_p bez. X_n die auf sie wirkende Kraft, e ihre Ladung. Dann gilt:

$$J_g = J_p + J_n,$$

$$J_p = n_p \cdot e \cdot v_p \cdot X_p,$$

$$J_n = n_n \cdot e \cdot v_n \cdot X_n.$$

Dies ist das Characteristicum des *Ohm'schen oder Leitungsstromes* und der allgemeinste Sinn des Ohm'schen Gesetzes, dass die Geschwindigkeit der wandernden Ionen und damit die Stärke ihres Stromes proportional der örtlichen Kraft gesetzt wird.

In Gasen, besonders in verdünnten, ist die mittlere freie Weglänge der Ionen relativ gross. In ihnen hängt aus diesem Grunde die Stärke der Strömung im allgemeinen nicht allein

1) Vorläufige Mitteilungen über diesen Gegenstand: Physik. Zeitschr. 1. p. 430, 439. 1900; 2. p. 4, 132, 150, 236. 1901. Vgl. Ann. d. Phys. 2. p. 62. 1900; 3. p. 492. 1900; 4. p. 402. 1901.

ab von dem Zustande des Gases und der Grösse der Kraft in dem einzelnen Querschnitte, sondern auch von der Strömung in den vorausgehenden Querschnitten.

Die Strömung in Gasen lässt sich in folgender Weise auffassen. Durch einen bestimmten Querschnitt wandern Ionen mit einer mittleren Geschwindigkeit, welche sie erst in unmittelbarer Nähe des Querschnittes annehmen und welche proportional der Kraft in dem Querschnitte gesetzt werden kann. Ausserdem schiessen durch ihn Ionen, welche in vorausgehenden Querschnitten eine grosse Geschwindigkeit angenommen haben und auf grössere Strecken beibehalten; der Strom dieser Ionen ist analog dem Rowland'schen mechanischen Convectionsstrome; er sei *elektrischer Convectionsstrom* genannt.

Der stationäre elektrische Strom in einem Gase lässt sich demgemäss aus einem Leitungs- (J_{lg}) und einem Convectionsstrome (J_{kg}) zusammensetzen¹⁾:

$$J_p = J_{lp} + J_{kp} = n_p \cdot e \cdot v_p \cdot X_p + J_{kp},$$

$$J_n = J_{ln} + J_{kn} = n_n \cdot e \cdot v_n \cdot X_n + J_{kn}.$$

Dementsprechend lässt sich zwischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im Leitungsstrome und Convectionsgeschwindigkeiten im Convectionsstrome unterscheiden. Diese sind grösser als jene.

Es ist fraglich, ob vorstehende Darstellungsweise der elektrischen Strömung in Gasen praktisch ist. Ein anderer Weg, sie analytisch einzukleiden, ist folgender. Man setzt die Stromstärke gleich einer Function der Kraft, aber nicht mehr allein der örtlichen Kraft, sondern auch ihrer Werte in den vorausgehenden Querschnitten; man führt also ein Integral der Kraft ein.

Nach dieser wie nach der obigen Darstellung *ist in Gasen die Stromstärke im allgemeinen nicht mehr proportional der örtlichen Kraft; in ihnen gilt demgemäss das Ohm'sche Gesetz nicht mehr.*

Die zweite Darstellungsweise ist analytisch schwierig; solange sie nicht in endgültiger Form vorliegt, sei an der ersten

1) Gleichung für J , vgl. unten p. 104.

festgehalten; diese besitzt zudem den Vorzug grösserer Bestimmtheit und Anschaulichkeit.

Noch in einer anderen Beziehung unterscheiden sich die Gase von den gewöhnlichen Leitern (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901). Es kann in ihnen, wie in diesen, unabhängig von einer elektromotorischen Kraft Ionisation vorhanden sein (unselbständige Strömung), sie kann aber auch erst durch bewegte Ionen und die Feldstärke herbeigeführt werden müssen (selbständige Strömung). Im zweiten Falle ist die Zahl der freien Ionen in der Volumeneinheit (n_p bez. n_n , Ionisation) abhängig von der Stromdichte bez. der Zahl und Geschwindigkeit der Ionen, während in den gewöhnlichen Leitern bei constanter Temperatur der für die Strömung in Betracht kommende Zustand von der Stromdichte nicht geändert wird. Auch ist in Gasen die Ionisation abhängig von der Begrenzung der Strombahn; die gesamte Leitfähigkeit $\lambda = (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot e$ berechnet sich bei gleicher Stromdichte in der ungeschichteten positiven Lichtsäule für weite Röhren grösser als für enge (Ann. d. Phys. 4. p. 220. 1901). Die räumliche Variation der Ionisation, die sich besonders auffallend in der weiter unten behandelten Schichtung kundgibt, ist ebenfalls charakteristisch für durchströmte Gase.

Erinnert sei endlich noch daran, dass in unmittelbarer Nähe der Elektroden infolge der Fortführung freier Ionen durch die Strömung die Ionisation beträchtlich erniedrigt wird. Besonders an der Kathode ist dies der Fall, weil in Gasen, vor allem in verdünnten, die Geschwindigkeit der negativen Ionen grösser ist als diejenige der positiven.

2. Geltbereich des Ohm'schen und allgemeinen Strömungsgesetzes für Gase. — Das Ohm'sche Gesetz gilt für Gase in denjenigen Teilen der Strombahn, in welchen auf längere Strecken die Ionisation und damit die Kraft constant ist. So gilt es für die ungeschichtete positive Lichtsäule. Und gerade dieser Umstand kann dazu benutzt werden, um aus dem Gefälle der Spannung und aus der Stromdichte die gesamte Leitfähigkeit

$$\lambda = (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot e = n \cdot (v_p + v_n) \cdot e$$

zu berechnen (Ann. d. Phys. 4. p. 215. 1901).

Dass bei hohen Verdünnungen an der Kathode das Ohm'sche Gesetz nicht mehr zutrifft, braucht nicht näher

auseinandergesetzt zu werden; ein Kathodenstrahlbüschel stellt einen elektrischen Convectionsstrom dar, der auch in einem sehr schwachen Felde relativ stark sein kann.

Die Frage ist, wo die Grenze zwischen dem Ohm'schen und dem allgemeineren Strömungsgesetze liegt. Diese Grenze ist natürlich nicht scharf, da beide Gesetze allmählich einander ablösen müssen; für einen Teil einer Strömung kann zudem unter Umständen das erste, für den übrigen Teil das zweite Gesetz anzuwenden sein.

E. Marx¹⁾ hat den Halleffect in Flammengasen untersucht. Das Vorzeichen desselben war nicht immer das gleiche. Aus ihm sollte sich ergeben und ergab sich im allgemeinen eine grössere Geschwindigkeit der negativen Ionen. War indes an der Anode das Spannungsgefälle gross und räumlich stark variabel, so ergab sich in deren Nähe die Geschwindigkeit der positiven Ionen grösser. In diesem Falle treten nämlich Convectionsgeschwindigkeiten der positiven Ionen auf, die grösser sind als die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen in dem betreffenden Querschnitte.

Nach diesem Resultat gilt in leitenden Gasen schon bei Atmosphärendruck das Ohm'sche Gesetz an den Stellen der Strombahn nicht mehr, wo die Kraft und der Zustand des Gases räumlich variabel sind. Um bestimmt zu sein, können wir für das erste folgende Festsetzung treffen. *In einem Teile der Strombahn in Gasen gilt bei räumlich variabler Kraft für die Strömung der negativen bez. positiven Ionen das Ohm'sche Gesetz nicht mehr, wenn der Teil kürzer ist als die mittlere freie Weglänge der Ionen für ihre grösste Geschwindigkeit in einem Querschnitt des Teiles.* Das allgemeinere Strömungsgesetz muss also überall da berücksichtigt werden, wo auf kurzen Strecken der Zustand des Gases und die Kraft räumlich variieren, oder grosse Geschwindigkeiten hinter einem Querschnitte grosser Kraft auftreten. So in der Nähe der Kathode auch bei höherem Drucke, an einer Verengung der Strombahn, in der geschichteten positiven Lichtsäule.

3. *Kraft- und Stromlinien.* — In den gewöhnlichen Leitern fallen die Kraft- mit den Stromlinien zusammen. In durchströmten Gasen ist dies nicht mehr allgemein der Fall.

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. p. 796, 798. 1900.

In der ungeschichteten positiven Lichtsäule fallen bei Drucken über 1 mm die Kraft- mit den Stromlinien zusammen. Dies geht aus der Thatsache hervor, dass die positive Lichtsäule einer Krümmung der Entladebahn folgt. Auch folgender Versuch, den ich vor längerer Zeit anstellte, zeigt dies.

Zwei gewöhnliche (ebene) Leiter sollen die Form von langen Rechtecken haben; sie sollen sich senkrecht durchschneiden, sodass sie die Balken eines Kreuzes bilden. An den Enden eines jeden Leiters soll eine elektromotorische Kraft wirken. Jede derselben bringt dann in dem gemeinsamen Stück, dem Kreuzkopf, für sich eine Verteilung der Spannung (des Potentials) φ_1 bez. φ_2 hervor. Die resultierende Spannungsverteilung in dem Kreuzkopf wird gegeben durch die Gleichungen:

$$\Delta(\varphi_1 + \varphi_2) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial(\varphi_1 + \varphi_2)}{\partial n} = 0$$

(n innere Normale an der Begrenzung).

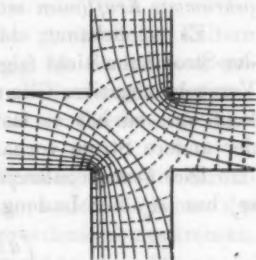
Die nebenstehende Figur zeigt die Form der Niveau- (gestrichelt) bez.

Stromlinien (ausgezogen) für den Fall, dass die Gefälle von φ_1 und φ_2 gleich sind. Wie ersichtlich ist, wenden sich die Stromlinien von zwei Diagonalecken weg, drängen sich dagegen an den zwei anderen zusammen.

Dies gilt für die gewöhnlichen Leiter. Bei Gasen kann man für den betrachteten Fall nicht von theoretischen Betrachtungen ausgehen, man hat vielmehr zuerst die Erfahrung sprechen zu lassen.

An eine Röhre wurden zu ihr in senkrechter, zu einander in axialer Stellung zwei mit ihr nahezu gleich weite Röhrenstücke angesetzt, sodass man ein Kreuz von zwei Röhren erhielt. Die vier Enden der 20—25 cm langen Röhren waren mit 2 cm langen Stiftelektroden aus Aluminium versehen. Jede Röhre wurde durch eine Accumulatorenatterie von 1000 Zellen, einen Widerstand und ein Telephon geschlossen. Der Druck war nicht kleiner als 1 mm.

Wird der gemeinsame Teil zweier solcher Röhren von der ungeschichteten positiven Lichtsäule nur eines Stromes durchflossen, so zeigt er sich gleichmässig mit Licht erfüllt. Fliessen beide



Ströme gleichzeitig, mit ihren positiven Teilen sich kreuzend, so bleibt die Mitte des Kreuzkopfes so gut wie dunkel, ebenso auch zwei Diagonalecken; dagegen tritt an den beiden anderen Ecken positives Licht auf; dessen Stärke nimmt von der Mitte des Kreuzkopfes gegen die Glaswand zu und ist unmittelbar an dieser am grössten. *Die Verteilung des positiven Lichtes lässt also hier unserem Auge die oben theoretisch für gewöhnliche Leiter geforderte Verteilung und Form der Stromlinien unmittelbar erkennen.*

Bei grossen Geschwindigkeiten der Ionen, also bei hoher Verdünnung oder in der Nähe einer Stelle grosser Kraft, fallen gekrümmte Kraftlinien mit den Stromlinien nicht mehr zusammen.

Es ist bekannt, dass Kathodenstrahlen einer Krümmung der Strombahn nicht folgen. Dringt in dem oben beschriebenen Versuche negatives Glimmlicht des einen Stromes in den Kreuzkopf ein, so hat es fast unveränderte Form und Lage, mag der andere Strom vorhanden sein oder nicht.

Die *Centrifugalkraft*, die an einem Ion mit der Masse m_p bez. m_n , der Ladung e und der Geschwindigkeit

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_p \text{ bez. } \left(\frac{ds}{dt}\right)_n$$

auftritt, ist für die Krümmung $1/r$ der Bahn s :

$$\frac{m_p}{r_p} \cdot \left(\frac{ds}{dt}\right)_p^2 \text{ bez. } \frac{m_n}{r_n} \cdot \left(\frac{ds}{dt}\right)_n^2.$$

Im stationären Zustand muss dieser Centrifugalkraft das Gleichgewicht gehalten werden durch die zur Strombahn senkrecht wirkende Komponente der Kraft K des Feldes. Es muss also sein:

$$\frac{m_p}{r_p} \cdot \left(\frac{ds}{dt}\right)_p^2 = e \cdot K \cdot \sin(s_p, K) \text{ bez. } \frac{m_n}{r_n} \cdot \left(\frac{ds}{dt}\right)_n^2 = e \cdot K \cdot \sin(s_n, K).$$

Bei dem reinen Leitungsstrom ist die Stellung der Niveauflächen der Spannung in einer gekrümmten Strombahn, gleichmässige Verteilung der Leitfähigkeit vorausgesetzt, unabhängig von der Grösse der Leitfähigkeit und der Stromrichtung. Bei den grossen Geschwindigkeiten der Ionen in Gasen gilt dies nicht mehr. Vor bez. nach dem Querschnitt, welcher den kleinsten Krümmungsradius enthält, tritt am äusseren Rand der Strombahn infolge der Centrifugalkraft eine kleine Ladung auf und, sind die lebendigen Kräfte der positiven und negativen

Ionen verschieden, so muss bei Umkehrung der Stromrichtung die Stellung der Niveauflächen sich etwas ändern.

E. Goldstein¹⁾ hat bei hoher Verdünnung folgendes beobachtet. Ist in einer engen Entladeröhre der Teil, welcher die positive Lichtsäule enthält, gekrümmt, so tritt an der nach der Anode zu gelegenen Partie der nach innen gekrümmten Glaswand eine schwache Fluorescenz auf. Diese wird nach dem Vorausgehenden dadurch verursacht, dass die schnell dahinschliessenden negativen Ionen von der Centrifugalkraft aus der Richtung der Kraftlinien heraus gegen die Glaswand geschleudert werden.

Bemerkt sei noch folgendes. In den gewöhnlichen Leitern laufen an der nichtleitenden Begrenzung die Stromlinien entlang. In Gasen können die Stromlinien, welche dem Convectionsstrom entsprechen, unter einem von Null verschiedenen Winkel auf die Begrenzung treffen.

In den gewöhnlichen Leitern schneiden sich die Stromlinien nicht. In verdünnten Gasen können sich die Linien des Leitungsstromes mit denjenigen des Convectionsstromes kreuzen.

4. *Räumliche Variation des positiven und negativen Stromes.* — In einem gewöhnlichen homogenen Leiter ($n_p = n_n = n$) ist im stationären Zustand die Dichte des positiven Stromes ($J_p = n \cdot e \cdot v_p \cdot X$) und diejenige des negativen ($J_n = n \cdot e \cdot v_n \cdot X$) räumlich constant, und demgemäss auch ihr Verhältnis $J_p/J_n = v_p/v_n$.

In einem durchströmten Gas ist dies im allgemeinen nicht mehr der Fall. In ihm ist $J_p = n_p \cdot e \cdot v_p \cdot X_p + J_{kp}$ bez. $J_n = n_n \cdot e \cdot v_n \cdot X_n + J_{kn}$. In diesen zwei Gleichungen können v_p und v_n mit Annäherung als räumlich constant betrachtet werden; dagegen sind $n_p \cdot X_p$ bez. $n_n \cdot X_n$ und J_{kp} bez. J_{kn} im allgemeinen eine Function der Coordinate und demgemäss auch J_p und J_n . In stationär durchströmten Gasen ist darum wohl

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = \frac{\partial J_p}{\partial x} + \frac{\partial J_n}{\partial x} = 0;$$

dagegen brauchen $\partial J_p/\partial x$ und $\partial J_n/\partial x$ für sich nicht Null zu sein. J_p und J_n können zwischen der Anode und Kathode mit einer gewissen Periodicität relative Maxima und Minima durchlaufen.

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 12. p. 107. 1881.

J_{kn} ist wegen der grossen Geschwindigkeit der negativen Ionen beträchtlich; die räumliche Variation von J_n wird daher überwiegend bestimmt von J_{kn} . Dieses, der negative Convectionstrom, ist in den Querschnitten am grössten, die auf ein Kraftmaximum folgen, also bei räumlich periodischem Wechsel der Kraft zwischen einem Maximum und Minimum derselben. Nun liegen, wie unten auseinandergesetzt wird, die Kraftminima in den leuchtenden, die Kraftmaxima in den dunklen Räumen. $\partial J_n / \partial x$ und $\partial J_p / \partial x$ haben darum, absolut genommen, ihre grössten Werte in den dunklen und leuchtenden Räumen; besonders in diesen sind sie gross, da, von der Kathode aus gerechnet, hier unmittelbar auf ein Maximum ein Minimum der Kraft folgt.

Die räumliche Variation der Stärken des positiven und negativen Stromes wurde bereits in einer früheren Arbeit besprochen (Ann. d. Phys. 3. p. 510. 1900), aber in nicht erschöpfender Weise allein auf die räumliche Variation von n_p und n_n zurückgeführt. Unberührt hiervon bleiben die dortigen Ausführungen über die *elektrische Konzentrationsänderung infolge der räumlichen Variation von J_p und J_n* . Es sei hier darum nur darauf verwiesen und kurz erinnert, dass durch diese Variation den leuchtenden Räumen positive und negative Ionen von der Strömung zugeführt, den dunklen dagegen entführt werden.

II.

1. *Die Kraft der Strömung in Gasen.* — Die Geschwindigkeiten der Ionen und somit die Stromdichte in einem gewöhnlichen Leiter ist proportional der Kraft X . Diese setzen wir (Antrieb der Ionen durch magnetische Kräfte ausgeschlossen) gleich dem Gefälle der Spannung ($-\partial V_a / \partial x$) für den Fall, dass der Leiter homogen ist. Das Gefälle lässt sich elektrometrisch bestimmen oder aus der Strömungsgleichung berechnen:

$$J_g = \lambda X = -\lambda \frac{\partial V_a}{\partial x}.$$

Wenn der Leiter nicht homogen ist, sondern einen räumlich variablen Zustand besitzt, so treten in ihm im allgemeinen innere elektromotorische Kräfte auf, die keine Spannung (Potential) besitzen. Die Kraft ($X = J_g / \lambda$) darf dann nicht mehr dem elektro-

metrisch bestimmten Gesamtgefälle ($-\partial V_g/\partial x$) gleichgesetzt werden. Zu diesem ist vielmehr, um die gesamte Kraft zu erhalten (vgl. p. 103), mit Rücksicht auf die inneren elektromotorischen Kräfte ein entsprechender Betrag $E_i = (\partial V_{i0}/\partial x)$ hinzuzufügen. Es ist dann zu setzen

$$J_g = \lambda X = -\lambda \left(\frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{i0}}{\partial x} \right).$$

In vielen neueren Arbeiten über die elektrische Strömung in Gasen wird die Stromstärke innerhalb des Gases proportional dem elektrometrisch bestimmten Gesamtgefälle gesetzt. Hiermit macht man zwei Annahmen.

Einmal nimmt man an, dass der elektrische Strom in Gasen ein reiner Ohm'scher Leitungsstrom sei. Dass dies nicht allgemein zutrifft, wurde bereits dargelegt. Zweitens identificirt man die Kraft mit dem Gesamtgefälle der Spannung. Nun wirkt auch in den Gasen wie in den gewöhnlichen Leitern eine Kraft, welche dem Gefälle der Spannung entspricht. Aber es ist nicht allgemein richtig, das Gesamtgefälle gleich der Kraft zu setzen.

Einmal ist zu beachten, dass der Zustand eines durchströmten Gases, vor allem seine Ionisation, im allgemeinen räumlich variabel ist. Da also ein durchströmtes Gas keinen homogenen Leiter darstellt, so ist zu erwarten, dass infolge der Inhomogenität räumliche innere elektromotorische Kräfte auftreten, dass also

$$X = - \left(\frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{i0}}{\partial x} \right).$$

gesetzt werden muss.

Sodann ergibt eine Untersuchung der Leitfähigkeit mittels der Methode der Querströme (Ann. d. Phys. 3. p. 506. 1900), dass jene in den leuchtenden Räumen grösser ist als in den benachbarten dunklen. Setzt man darum $[\lambda = e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n)]$; J_{kg} gesamtter Convectionsstrom] mit erster Annäherung

$$J_g = \lambda X + J_{kg}, \text{ oder } X = \frac{J_g - J_{kg}}{\lambda}$$

und beachtet, dass J_{kg} an den Stellen kleiner Kraft grösser ist als an Stellen grosser Kraft, so ergibt sich, dass in den leuchtenden Räumen die Kraft kleiner ist als in den benachbarten dunklen. Nun aber hat in diesen das elektrometrisch

bestimmte Gesamtgefälle der Spannung im allgemeinen relative Minima, in jenen relative Maxima. *Es treten also in dem durchströmten Gas in inhomogenen Teilen räumliche innere elektromotorische Kräfte auf.*

Dass in einem durchströmten Gas in den dunklen Räumen die Kraft in der That im allgemeinen grösser ist als in den benachbarten leuchtenden, geht auch aus folgender von E. Goldstein¹⁾ gemachten Beobachtung hervor.

Erfolgt die Bewegung der negativen Ionen senkrecht zur Richtung eines homogenen Magnetfeldes, so krümmen sich ihre Bahnen in den Gebieten, wo die sie treibende (elektrische) Kraft klein ist, nahe zu Kreisen, indem sie nach den magnetisch wenig verschiebbaren Ausgangspunkten der Bewegung, den Stellen grosser Kraft, zurücklaufen. Nun hat E. Goldstein an den positiven Schichten bei äquatorialer Stellung des Magneten beobachtet, dass sie sich von ihren der Anode zugewandten Enden her aufrollen, indem sie kreisförmig nach ihrem scharfen Ende gegen den vorausgehenden dunklen Raum zurücklaufen. Hier muss also die Kraft gross sein, in der leuchtenden Schicht kleiner.

2. $(\partial^2 V_g / \partial x^2) = -4\pi\rho$ in Gasen? — Hat man ein elektrostatisches Feld in reinem Aether, ist die Spannung (Potential) V nur in der Richtung x variabel, constant in den Richtungen y und z und bezeichnet ρ die wahre räumliche Dichte, so gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\rho.$$

Liegt das Feld in einem Medium mit der Dielektricitätsconstante κ , so gilt

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial V}{\partial x} \right) = -4\pi\rho.$$

Ist κ räumlich constant, so gilt

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\kappa} = -4\pi\rho'.$$

Die Grösse $\rho' = (\rho/\kappa)$ heisst die freie Dichte.

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 850. 1880.

Ist κ in der Richtung x räumlich stetig variabel, so gilt

$$\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} = -4\pi \left[\frac{\rho}{\kappa} + \frac{1}{4\pi\kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \right].$$

Man darf hier die Grösse

$$-\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial^3 V}{\partial x^3}$$

nicht mehr als die freie Dichte bezeichnen, sondern hat zu sagen, dass in einem Medium mit räumlich variabler Dielektricitätsconstante (Richtung x) die freie Dichte um die Grösse

$$\frac{1}{4\pi\kappa} \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x}$$

vermehrt erscheint.

Die Gleichung

$$\frac{\partial^3 V}{\partial x^3} = \frac{\partial^3 V_g}{\partial x^3} = -4\pi \rho',$$

die für ein elektrostatisches Feld entwickelt wurde, ist in zahlreichen Arbeiten, ohne nähere Begründung, auf stationär durchströmte Körper, insbesondere auf durchströmte Gase, zur Berechnung einer inneren freien Dichte angewendet worden. Dies ist zum mindesten bedenklich.

Die schwierige Frage, ob in einem stationär durchströmten Körper überhaupt räumliche innere Ladungen auftreten können, ist noch nicht allgemein in positivem Sinne beantwortet. Aber die Berechtigung einer Annahme innerer Ladungen zugestanden, es lässt sich doch zeigen, dass es nach den neuesten Untersuchungen über den Zustand durchströmter Gase nicht viel Sinn mehr hat die Grösse

$$-\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial^3 V_g}{\partial x^3}$$

ohne jede Modification als die freie innere Dichte des durchströmten Gases zu bezeichnen.

Es sei nicht näher davon die Rede, dass in einem durchströmten Gase im allgemeinen die Dielektricitätsconstante räumlich variabel sein wird, über die Dielektricitätsconstante durchströmter Gase ist nämlich noch nichts sicheres bekannt. Doch kann man nicht über folgenden Einwand hinweggehen.

Ein Elektrolyt (Querschnitt Eins) besitze eine räumlich variable Concentration und darum auch räumlich variable Leitfähigkeit; die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen seien durchweg gleich; innere elektromotorische Kräfte

sollen nicht auftreten. Ist er stationär von dem Strom J durchflossen, so gilt

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial V_s}{\partial x} \right) = 0,$$

oder

$$\frac{\partial^2 V_s}{\partial x^2} = - \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{J}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}.$$

Wollen wir hier die Grösse

$$\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = - \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{J}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x}$$

als freie innere Dichte bezeichnen?

Die Untersuchung durchströmter Gase mittels der Methode der Querströme ergibt, dass in ihnen die Leitfähigkeit räumlich beträchtlich variiren kann. Dieser Umstand muss sich in dem Abfall der Spannung geltend machen und man wird nicht annehmen dürfen, dass sein Einfluss vernachlässigt werden kann.

3. *Die elektromotorischen Kräfte.* — Eine elektromotorische Kraft ist die Ursache einer elektrischen Strömung; dies ist die vorsichtigste, freilich auch unbestimmteste Definition der elektromotorischen Kraft. Bestimmte und anschauliche Vorstellungen über sie lässt die Ionenhypothese zu. Die elektromotorische Kraft ist nach dieser als eine Kraft aufzufassen, welche den positiven und negativen Ionen Geschwindigkeiten erteilt und dadurch eine elektrische Strömung verursacht. Unter gleichen Umständen kann sie den positiven und den negativen Ionen entgegengesetzt gerichtete, oder gleich gerichtete, dann aber verschieden grosse Geschwindigkeiten erteilen. Es ist zwischen verschiedenen Arten elektromotorischer Kraft zu unterscheiden.

Die einfachste Art elektromotorischer Kraft ist das Gefälle der elektrischen Spannung ($\partial V / \partial x$) in einem Leiter. Dieses kann verursacht werden erstens durch eine ausserhalb des betrachteten Leiterelementes gelegene elektrische Ladung (*äusseres Spannungsgefälle* $\partial V_a / \partial x$), zweitens durch eine innerhalb liegende Ladung (*inneres Spannungsgefälle* $\partial V_i / \partial x$). Ist beides gleichzeitig der Fall, so ist das der Messung zugängliche *Gesamtgefälle*

$$\frac{\partial V_s}{\partial x} = \frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x}.$$

Eine weitere elektromotorische Kraft liefern *magnetische Kräfte*. Bewegen sich positive und negative Ionen relativ zu Punkten constanter magnetischer Feldstärke, so erfahren sie von dieser einen Antrieb. Sind A, B, C die Componenten der Feldstärke,

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_p \text{ bez. } \left(\frac{dx}{dt}\right)_n$$

die Geschwindigkeiten der relativen Bewegung der Ionen, so ist die an der Einheit der positiven bez. negativen Ladung wirkende Kraft

$$\left[B\left(\frac{dz}{dt}\right)_p - C\left(\frac{dy}{dt}\right)_p\right] \text{ bez. } -\left[B\left(\frac{dz}{dt}\right)_n - C\left(\frac{dy}{dt}\right)_n\right].$$

Eine elektromotorische Kraft kann ferner in folgender Weise entstehen. Jedes Ion, mag es frei oder in einem neutralen Teilchen gebunden sein, ist mit einem elektrischen Feld umgeben. Ist das umgebende Medium ringsum gleichartig, so vermag es weder eine Orientirung, noch eine fortschreitende Bewegung des Ions hervorzubringen; ist es dagegen räumlich variabel, so werden dadurch die einzelnen Ionenfelder beeinflusst, sie erfahren in der Richtung der grössten Variation einen Antrieb. Ich nannte diesen *Feldtrieb* F_p bez. F_n für die Einheit der Ladung; dessen Wert hängt ab von der Grösse der räumlichen Variation und der speciellen Natur der Ionen und des Mediums. Für die gebundenen Ionen bewirkt der Feldtrieb eine Orientirung des neutralen Teilchens, also eine Polarisation und damit ein Spannungsgefälle ($\partial V_i / \partial x$), die freien Ionen dagegen setzt er in fortschreitende Bewegung. F_p bez. F_n besitzt die Dimension von $\partial V / \partial x$.

Endlich ist als elektromotorische Kraft das Gefälle der *Partialdrucke* der Ionen zu betrachten. Mit Bezug auf durchströmte Gase sei hierüber folgendes ausgeführt. Nach der Deutung, die ich den Versuchen mit Querströmen gebe, ist die Ionisation (n_p bez. n_n) in durchströmten Gasen in den leuchtenden Räumen grösser als in den benachbarten dunklen. Der Partialdruck der Ionen hängt ab von ihrer Zahl und ihrer absoluten Temperatur; setzen wir diese proportional ihrer kinetischen Energie, so haben wir folgendes zu beachten.

An den Ionen erzeugt die elektrische Störung kinetische Energie; diese geben sie nach einiger Zeit an die neutralen

Teilchen der gesamten Gasmasse ab. Da diese Zeit in Gasen nicht wie in den gewöhnlichen Leitern sehr klein ist, so ist die absolute Temperatur der Ionen in durchströmten Gasen grösser als die mittlere Temperatur der neutralen Teilchen und auch grösser als diejenige der gesamten Gasmasse.

Ferner ist folgendes zu beachten. Bereits in einer früheren Arbeit (Ann. d. Phys. 4. p. 450. 1901) ist es als wahrscheinlich hingestellt worden, dass die kinetische Energie der negativen Ionen in Gasen unter gleichen Umständen grösser sein kann als diejenige der positiven. Aus diesem Grunde sind die mittleren Temperaturen (T_p bez. T_n) der positiven und der negativen Ionen an demselben Ort im allgemeinen nicht einander gleich.

In den Partialdrucken (D_p bez. D_n) können n_p bez. n_n und T_p bez. T_n räumlich variiren. Das Gefälle von D_p wirkt auf die positiven Ionen als eine elektromotorische Kraft, indem es sie in seiner Richtung verschiebt; ihre Grösse für die Einheit der Ladung ist

$$-\frac{1}{n_p \cdot e} \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x}.$$

Das Gefälle des Partialdruckes der negativen Ionen liefert

$$-\frac{1}{n_n \cdot e} \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x}.$$

Die von magnetischen Kräften, von dem Feldtrieb und von den Partialdrucken verursachten *elektromotorischen Kräfte* seien *innere* genannt.

4. *Innere Ladungen und allgemeine Strömungsgleichung.* — Treten in einem Leiter *innere elektromotorische Kräfte* auf, so besteht ihre nächste Wirkung darin, dass sie die zuerst in gleicher Zahl vorhandenen positiven und negativen Ionen trennen und so *eine positive und eine negative Ladung erzeugen*. Diese Ladungen besitzen, wenn der Zustand des Leiters räumlich nicht unstetig variirt, eine räumliche Dichte. Die Anwesenheit der inneren Ladungen auf beiden Seiten der Ebene senkrecht zur Richtung der elektromotorischen Kraft bringt ein inneres Spannungsgefälle $\partial V_i / \partial x$ hervor; dieses wirkt entgegengesetzt zur inneren elektromotorischen Kraft auf die Ionen. Ueberall also, wo innere elektromotorische Kräfte auftreten, kommen innere Ladungen zu stande.

Wenden wir dieses Resultat an bei der Aufstellung der allgemeinen Gleichung für den reinen Leitungsstrom. Der Einfachheit halber sei zunächst angenommen, dass nur das Gefälle der Partialdrucke als innere elektromotorische Kraft wirkt.

$$J_p = -n_p \cdot e \cdot v_p \cdot \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} + \frac{1}{n_p \cdot e} \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x} \right],$$

$$J_n = -n_n \cdot e \cdot v_n \cdot \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - \frac{1}{n_n \cdot e} \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x} \right],$$

$$J_g = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} \right] \\ - v_p \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x} + v_n \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x}.$$

Ist $J_g = 0$, dann ist $(\partial V_a / \partial x) = 0$, ferner ist dann

$$-e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \frac{\partial V_i}{\partial x} = v_p \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x} - v_n \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x}.$$

Es hält dann hinsichtlich der stromerzeugenden Wirkung die elektromotorische Kraft des inneren Spannungsgefälles auf Grund der inneren Ladung das Gleichgewicht den Gefällen der Partialdrucke. Spricht man von einer elektromotorischen Kraft der letzteren, so hat man als solche zu definiren die Grösse

$$E_d = - \frac{1}{e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n)} \cdot \left[v_p \cdot \frac{\partial D_p}{\partial x} - v_n \cdot \frac{\partial D_n}{\partial x} \right].$$

Bezeichnet man das innere Gefälle für $J_g = 0$ mit $\partial V_{id} / \partial x$, so ist $E_d = (\partial V_{id} / \partial x)$. Bei Einführung dieser Bezeichnungen nimmt die allgemeine Gleichung der stationären Strömung folgende Formen an

$$J_g = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - E_d \right],$$

$$J_p = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - \frac{\partial V_{id}}{\partial x} \right],$$

$$J_n = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x} - \frac{\partial V_{id}}{\partial x} \right].$$

Es erscheint hier der Wert der inneren elektromotorischen Kraft ausgedrückt durch ein Spannungsgefälle, ohne selbstverständlich ein solches zu sein. Messen können wir elektrometrisch an einem Leiter $\partial V_g / \partial x$, der directen Messung entzieht sich der Wert von $E_d = (\partial V_{id} / \partial x)$; dieser ist durch

indirecte Methoden für den Zustand des Leiters bei der Stromdichte J_y zu ermitteln. Ist E_d unabhängig von der Stromstärke, so lässt sich sein Wert dadurch ermitteln, dass man für $J_y = 0$ die Grösse $\partial V_i / \partial x$ bestimmt.

Als elektromotorische Kraft der Wirkung magnetischer Kräfte und des Feldtriebes lassen sich folgende Grössen definiren.

$$E_m = \frac{1}{n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n} \cdot \left[n_p \cdot v_p \left(B \left(\frac{dz}{dt} \right)_p - C \left(\frac{dy}{dt} \right)_p \right) + n_n \cdot v_n \left(B \left(\frac{dz}{dt} \right)_n - C \left(\frac{dy}{dt} \right)_n \right) \right] = \frac{\partial V_{im}}{\partial x},$$

$$E_f = \frac{1}{n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n} \cdot [n_p \cdot v_p \cdot F_p + n_n \cdot v_n \cdot F_n] = \frac{\partial V_{if}}{\partial x}.$$

Setzt man

$$\frac{\partial V_{id}}{\partial x} + \frac{\partial V_{im}}{\partial x} + \frac{\partial V_{if}}{\partial x} = \frac{\partial V_{io}}{\partial x} = E_i,$$

so erhält man für den allgemeinen Fall des stationären reinen Leitungsstromes:

$$J_y = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_g}{\partial x} - E_i \right] \\ = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right].$$

Die vorstehende Gleichung lässt sich durch Einführung des elektrischen Convectionsstromes für die Strömung in Gasen erweitern. Man erhält:

$$J_y = -e \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left[\frac{\partial V_g}{\partial x} - \frac{\partial V_{io}}{\partial x} \right] + J_{kg}.$$

Zu bemerken ist noch folgendes. Die in durchströmten Gasen auftretenden inneren elektromotorischen Kräfte rühren in der Regel nur vom Gefälle der Partialdrucke her. In den leuchtenden Räumen ist einmal die Ionisation (n_p bez. n_n) grösser als in den benachbarten dunklen, sodann wegen des Gangunterschiedes zwischen Kraft und Joule'scher Wärme (vgl. unten) ebenfalls die Temperatur (T_p bez. T_n). Von der Mitte eines leuchtenden Raumes weg nehmen daher nach beiden Seiten gegen die benachbarten dunklen Räume die Partialdrucke

D_p und D_n ab. Darum wirkt eine innere elektromotorische Kraft $E_a = (\partial V_{ia} / \partial x)$ sowohl auf der Kathoden- wie auf der Anodenseite des leuchtenden Raumes; hier bringt sie ein inneres Spannungsgefälle $\partial V_i / \partial x$ von entgegengesetztem, dort ein solches von gleichem Vorzeichen wie $\partial V_a / \partial x$ hervor.

$$\frac{\partial V_e}{\partial x} = \frac{\partial V_a}{\partial x} + \frac{\partial V_i}{\partial x}$$

hat darum in dem nach der Kathode zu gelegenen Ende einer Schicht (leuchtender Raum) ein relatives Maximum, in dem Ende nach der Anode zu (dunkler Raum) ein relatives Minimum.

Das Vorhandensein von $\partial V_i / \partial x$ dieses Ursprunges ist mit einer inneren räumlichen Ladung verbunden. Solche Ladungen mit einem entsprechenden inneren Spannungsgefälle können in durchströmten Gasen auch noch auf folgende Weise zu stande kommen. Haben Ionen eines Vorzeichens an einer Stelle grosser Kraft eine grosse Geschwindigkeit angenommen und behalten sie beim Uebergang in eine Partie kleiner Kraft bei, verlieren sie aber hier allmählich durch Zusammenstösse, so sammeln sie sich an und ergeben eine innere Ladung, wenn nicht an derselben Stelle Ionen entgegengesetzten Vorzeichens infolge des gleichen Vorganges in gleicher Zahl sich ansammeln (Physik. Zeitschr. 2. p. 133. 1900). Innere Ladungen kommen auf diese Weise immer dann zu stande, wenn bei räumlicher Variation der Kraft die mittlere freie Weglänge der Ionen grösser ist als die Strecke, innerhalb welcher die Kraft als räumlich constant betrachtet werden kann.

5. *Energieumsatz in durchströmten Gasen.* — Wer annimmt, dass die elektrische Strömung in Gasen dem Ohm'schen Gesetz folgt, und die Kraft gleich dem Gesamtgefälle der Spannung setzt, für den ist der Energieumsatz einfach; wie in den gewöhnlichen Leitern ist die elektrische Arbeit zwischen zwei Querschnitten gleich dem Product aus der Spannungs-differenz und der Stromstärke, sie erscheint als Joule'sche Wärme zwischen den zwei Querschnitten.

In Wirklichkeit ist der Energieumsatz in Gasen verwickelter. Einmal wird auch, wie in den gewöhnlichen Leitern, elektrische Arbeit in kinetische Energie der Ionen und schliesslich in Joule'sche Wärme der ganzen Gasmasse ver-

wandelt. Die zwischen den Querschnitten x_1 und x_2 erzeugte kinetische Energie ist gleich

$$\int_{x_1}^{x_2} (J_p \cdot X_p + J_n \cdot X_n) dx.$$

Neu indes und der Strömung in Gasen eigentümlich ist, dass diese kinetische Energie nicht allgemein an den Stellen in Erscheinung tritt, wo sie von der Kraft erzeugt wurde. Infolge der relativ grossen freien mittleren Weglänge behalten nämlich die schnell bewegten Ionen ihre Geschwindigkeit auf längere Strecken bei, können mit dieser aus einem Gebiet grosser Kraft in ein Gebiet kleiner Kraft übertreten und dann hier durch Zusammenstoss ihre Energie abgeben. Dem elektrischen Convectionsstrom entspricht somit eine Fortführung kinetischer Energie. *Die relativen Maxima der kinetischen Ionenenergie und damit der Joule'schen Wärme sind gegen die relativen Kraftmaxima in der Bewegungsrichtung der Ionen verschoben.* Nur wo die Kraft räumlich constant ist, wie in der ungeschichteten positiven Lichtsäule, hat es den Anschein, als ob die elektrische Arbeit da, wo sie geleistet wurde, auch als Joule'sche Wärme zu Tage tritt.

Die Verwandlung elektrischer Arbeit in kinetische Ionenenergie ist nicht die einzige Art von Energieumsatz in durchströmten Gasen. In einer früheren Arbeit (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901) wurde bereits die Ionisirung (Schaffung freier Ionen aus neutralen Teilchen) auf die gemeinsame Wirkung der Kraft des Feldes und des Stosses bewegter Ionen zurückgeführt. Es wird hierbei ein Betrag elektrischer Arbeit und kinetischer Ionenenergie in potentielle Energie der neu geschaffenen Ionen in Bezug aufeinander verwandelt. Nun findet neben der Ionisirung im allgemeinen gleichzeitig Molisirung (Wiedervereinigung freier Ionen zu neutralen Teilchen) statt; hierdurch kommt die potentielle Ionenenergie wieder als kinetische zum Vorschein. Wo Ionisirung und Molisirung sich gegenseitig das Gleichgewicht halten, wie in der ungeschichteten positiven Lichtsäule, da brauchen die beiden Vorgänge für die Berechnung des Energieumsatzes nicht berücksichtigt zu werden. Dies ist nicht mehr zulässig, wo die Kraft und die Ionisation räumlich variabel sind, so in der Nähe einer Kathode und in

der geschichteten positiven Lichtsäule. Hier kommen neben der Ionisirung und Molisirung noch die elektrische Concentrationsänderung und die Diffusion ins Spiel. Wie oben dargestellt wurde, vermehrt jene die Zahl der freien Ionen in den Gebieten relativer Kraftminima, also relativer Ionisationsmaxima, vermindert sie dagegen in den Gebieten relativer Kraftmaxima. Die Diffusion bringt, wie leicht zu sehen ist, die umgekehrte Wirkung hervor. Wir müssen indes, nach gewissen Erscheinungen zu schliessen, annehmen, dass die elektrische Concentrationsänderung die Diffusion überwiegt. Ist dies der Fall, dann übertrifft im stationären Zustand in den Gebieten der Kraftminima die Molisirung die Ionisirung und umgekehrt in den Kraftmaxima; *es kommt potentielle Energie, die in den Kraftmaxima geschaffen wurde, in den Gebieten der Kraftminima als kinetische Energie bei der Molisirung wieder zum Vorschein.*

Endlich hat ein eigenartiger *Energieumsatz* in den Partien statt, wo die Gefälle der Partialdrucke von Null verschieden sind oder mit anderen Worten, *wo innere elektromotorische Kräfte* wirken. Es ist Aufgabe der Thermodynamik, diesen Vorgang zu behandeln.

III.

1. *Literatur über die Schichtung.* — Die theoretische Literatur über die elektrische Schichtung in Gasen ist sehr umfangreich; hier können nur die Anschauungen erwähnt werden, welche mit den hier entwickelten eine gewisse Aehnlichkeit besitzen.

E. Goldstein¹⁾ hat folgende Vermutung über die Schichtung ausgesprochen: „Das Kathodenlicht, jedes Büschel von secundärem negativen Licht, sowie jede einzelne Schicht des positiven Lichtes stellen jedes für sich einen besonderen Strom dar, der an dem der Kathode zugewandten Teil jedes Gebildes beginnt und am Ende der negativen Strahlen, bez. der Schichtkörper schliesst.“ — „Die der Entladung vorhergehende Spannung ist nicht in allen Querschnitten eines Entladungsgefässes gleich gross, auch bei geometrischer Congruenz der Querschnitte; innerhalb gewisser Strecken kann sie sogar Null sein.

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 847. 1880; 12. p. 266. 1881.

Die Spannung hat entweder einzige endliche oder maximale Werte an der Oberfläche der Metallpole und an denjenigen Stellen, welche als Uebergangsstellen der einzelnen positiven Schichten, bez. der secundären negativen Büschel erscheinen. Die Resultirende der Spannung ist an jedem Element der Kathode von ihm fort, an den übrigen Ausgangsstellen ebenfalls in jedem Punkte nach der von der Kathode abgewandten Seite gerichtet. Tritt durch die Spannung Ausgleichung ein, so entsteht infolge dessen in den Flächen endlicher oder maximaler Spannung eine Bewegung, welche sich nach der von der Kathode abgekehrten Seite jeder Ausgangsfläche fortpflanzt.“

O. Lehmann¹⁾ hat über die Schichten folgende Ansicht: „Sie sind Stockungen im Entladungsvorgang, hervorgerufen durch Schwingungen in der Kathode, welche durch die plötzlich auftretende disruptive Entladung entstanden waren und sich infolge des fortgesetzten Energiezuflusses erhalten. Jede Stockung erzeugt eine negativ elektrische Luftschicht, an welche sich bei der darauffolgenden Büschellichtentladung eine positive anlagert.“

Nach E. Goldstein und O. Lehmann ist die geschichtete elektrische Strömung un stetig.

J. J. Thomson²⁾ sucht die Schichtung in folgender Weise zu erklären: „Die von der Kathode ausgehenden negativen Teilchen ionisiren das Gas in dem Gebiet des magnetischen Glimmens, indem sie hier eine grosse Anzahl von Ionen hervorbringen; dadurch wird diesem Gebiet grosse Leitfähigkeit verliehen, und die elektrische Kraft sinkt infolge dessen auf einen sehr kleinen Wert. Wollen wir nun verfolgen, was eintreten würde, wenn kein Ionisierungscentrum zwischen der negativen Glimmschicht und der Anode wäre. Die Strömung in diesem Teile würde vermittelt werden von den in der negativen Glimmschicht erzeugten Ionen; eine solche Verteilung der Ionen in der Röhre würde eine Zunahme der elektrischen Kraft nach der Anode zu zur Folge haben, und wenn diese Zunahme die kinetische Energie der Ionen nicht über den Wert steigern würde, bei welchem diese andere Ionen zu er-

1) O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen, Halle 1896. p. 302.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 50. p. 282. 1900.

zeugen beginnen, so würde die elektrische Kraft ununterbrochen bis zur Anode zunehmen. Wenn jedoch die elektrische Kraft so weit wächst, dass die von dem Felde den Ionen erteilte Energie grösser ist als die für die Zerlegung der benachbarten Moleküle in andere Ionen notwendige Energie, dann werden in dem Gebiete, wo die elektrische Kraft jenen Wert erreicht, neue Ionen erzeugt werden. Dadurch wird die Leitfähigkeit des Gases zunehmen und darum die elektrische Kraft sinken, und dann wieder anfangen zu steigen, nachdem sie unter den Wert, bei dem Ionisation statt hat, gesunken ist. Wenn dies mehrere Mal vor Erreichung der Anode sich wiederholt, wird sich ein Steigen und Sinken der elektrischen Kraft ergeben, wie es in der geschichteten Entladung der Fall ist.“

Bedenklich an dieser Ansicht J. J. Thomson's ist, dass er den Ort der Ionisirung mit dem Ort grosser Kraft zusammenfallen lässt. Dies kann wohl einen zeitlich periodischen Wechsel der Kraft zur Folge haben; räumlich dagegen würde durch dieses Zusammenfallen gerade ein Ausgleich localer Unterschiede im Zustand des Gases bewirkt werden.

2. *Stationärer Zustand der Schichtung.* — Die Schichtung besteht darin, dass der Zustand des durchströmten Gases und der elektrische Vorgang in ihm eine gewisse räumliche Periodicität besitzen. Was den ersteren betrifft, so ist zu erinnern, dass in den leuchtenden Räumen die Ionisation und die Temperatur grösser ist als in den benachbarten dunklen; ausserdem ist in jenen eine positive, in diesen eine negative innere Ladung vorhanden. Die räumliche Periodicität des elektrischen Vorganges tritt in der räumlichen Variation der Kraft zu Tage (sie ist in den dunklen Räumen grösser als in den leuchtenden), in derjenigen des Gesamtgefälles der Spannung, des magnetischen Verhaltens und der Lichtemission.

Die Frage ist nun, welche Factoren die räumliche Variation in der Schichtung aufrecht erhalten.

Soll die Strömung in der Schichtung zeitlich constant sein, so muss die Zahl der auf ihrer Bahn vorhandenen freien Ionen constant bleiben. Es müssen im ganzen beständig ebensoviel Ionen neu gebildet werden, als durch Molisirung verschwinden. Dies geschieht durch die ionisirende Wirkung der von der Feldstärke bewegten Ionen.

Die räumliche Variation des Zustandes des Gases wird durch die elektrische Konzentrationsänderung und den Gangunterschied von Kraft und Ionisirung (Ann. d. Phys. 4. p. 411. 1901) aufrecht erhalten. Durch jene werden ja aus den dunklen Räumen Ionen weg in die leuchtenden Räume geführt. Und diese bewirkt, dass an einer Stelle geringer Kraft die Ionisirung grösser ist als an der vorausgehenden Stelle grosser Kraft. Diese beiden Factoren wirken der Diffusion, welche die localen Unterschiede auszugleichen sucht, entgegen und erhalten ein relatives Maximum oder Minimum der Kraft (Minimum bez. Maximum der Ionisation) aufrecht, sowie es einmal gegeben ist.

Damit ist das Problem der Schichtung in Gasen darauf zurückgeführt, die Ursachen aufzusuchen, welche eine räumliche variable Ionisation bedingen im Vorgang des Zustandekommens der Entladung, also in der Zeit, in welcher die Stromstärke von dem Werte Null bis zu dem Werte im stationären Zustand ansteigt. Es ist zu erwarten, dass die gleichen Ursachen, welche den räumlich variablen Zustand stationär erhalten, auch in dem Zustandekommen der Schichtung wirksam sein werden.

3. Zustandekommen der Schichtung. — Nehmen wir an, zwischen zwei Elektroden in einem entsprechend verdünnten Gas werde auf irgend eine Weise eine elektrische Strömung eingeleitet, so findet nach kurzer Zeit folgendes statt. An der Kathode tritt infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes der positiven und negativen Ionen eine Verringerung der Zahl der freien Ionen und damit Erhöhung der Kraft ein; die von ihr wegfliegenden negativen Teilchen nehmen eine grosse Geschwindigkeit an und behalten sie auf längere Strecken bei. In einigem Abstand von der Kathode bewirken sie vermöge ihrer grossen kinetischen Energie starke Ionisirung und damit Sinken der Kraft. Nach Ueberschreiten dieser Ionisationspartie (negative Glimmschicht) findet infolge Abnahme der Ionisation ein Steigen der Kraft statt und infolge Geschwindigkeitsverlustes durch Zusammenstösse eine Ansammlung negativer Ionen (dunkler Trennungsraum), diese Schicht negativer Ionen und erhöhter Kraft wirkt wie eine neue Kathode. Der Vorgang kann darum von neuem beginnen und sich bis zur Anode entsprechend oft wiederholen.

Sind dann einmal in der angegebenen Weise durch die elektrische Concentrationsänderung und den Gangunterschied zwischen Kraft und Ionisirung Maxima und Minima der Ionisation bez. der Kraft entstanden, so bilden sie sich unter der Wirkung dieser Factoren noch weiter aus, bis schliesslich bei genügender Spannungsdifferenz der Elektroden die elektrische Strömung und der Zustand des Gases stationär geworden ist.

In der vorstehenden Auffassung ist zur Erklärung des Zustandekommens der Schichtung lediglich die Bewegung der negativen Ionen herangezogen. In der That kann der Schichtungsvorgang durch die Bewegung der positiven Ionen nur modificirt, aber nicht wesentlich geändert werden. Gewisse Beobachtungen berechtigen nämlich zu der Annahme, dass die positiven Ionen unter gleichen Umständen eine bedeutend kleinere Geschwindigkeit und auch kinetische Energie annehmen als die negativen. Aus diesem Unterschied ist die Abhängigkeit der Schichtung von der Kathode und ihre Asymmetrie zu erklären.

4. *Länge der Schichten.* — Die Länge einer Schicht soll als der Abstand zweier aufeinanderfolgender scharfer Grenzen von Hell und Dunkel definirt sein. Es ist schwierig, die Schichtlänge analytisch als Function gewisser Variablen und Constanten darzustellen. Der Zweck der nachstehenden Auseinandersetzungen ist, bestimmte Gesichtspunkte zu gewinnen für die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtlänge.

In einem dunklen Raume erlangen, wie bereits dargelegt wurde, die negativen Ionen eine grosse Geschwindigkeit, mit dieser schießen sie in den folgenden leuchtenden Raum, hier werden sie durch Zusammenstösse zerstreut, indem sie ionisirend wirken. Je weiter sie vorwärtsschießen, desto länger ist das leuchtende Gebiet grosser Ionisation, desto weiter rückt darum der folgende dunkle Raum, das folgende Gebiet kleiner Ionisation, weg, oder desto länger wird die Schicht. Die von den negativen Ionen im leuchtenden Gebiet zurückgelegte Strecke ist um so länger, je kleiner hier die Zerstreung, also die Zahl der Zusammenstösse ist. Diese ist um so kleiner, je grösser die Geschwindigkeit der negativen Ionen, also je grösser die Kraft im vorausgehenden dunklen Raume, und je kleiner

die Zahl der besonders stark zerstreunend wirkenden positiven Ionen in dem leuchtenden Raume ist. Die Kraft dort und die Ionisation hier hängen ab von der Stromdichte (Ann. d. Phys. 3. p. 239, 509. 1900; 4. p. 215. 1901). Die Schichtlänge (l) ist darum bei constanter Gasdichte eine Function der Stromdichte j .

Es sei Constanz der Gasdichte vorausgesetzt. Die Kraft in einem dunklen Raum nimmt zu mit der Stromdichte, ebenso die Ionisation in einem leuchtenden Raume. Es werde gesetzt $l = \varphi(j)/\psi(j)$. Die Function $\varphi(j)$ stellt die Abhängigkeit der Schichtlänge von der Kraft dar, $\psi(j)$ diejenige von der Ionisation, $\partial \varphi(j)/\partial j$ und $\partial \psi(j)/\partial j$ sind beide positiv. Wenn $\partial \varphi/\partial j$, wie es wahrscheinlich ist, gross ist für kleine Stromdichten, klein für grössere, während $\partial \psi/\partial j$ gerade für grosse j beträchtlich ist, so kann der Fall eintreten, dass die Schichtlänge mit zunehmender Stromdichte erst wächst, dann wieder abnimmt, also ein Maximum durchläuft oder einem Maximum zustrebt.

Das Vorstehende gilt, mag die Variation der Stromdichte durch Aenderung der Stromstärke bei constantem Querschnitt oder durch Aenderung des Querschnittes bei constanter Stromstärke bewirkt werden. Doch hindert der die Ionisation erniedrigende Einfluss der festen Begrenzung eine vollständige Identität der Constanten des Abhängigkeitsgesetzes in beiden Fällen.

Die Schichtlänge hängt ausser von der Stromdichte auch von der Dichte des durchströmten Gases ab. Nimmt diese ab, so wird bei constanter Kraft die mittlere freie Weglänge der Ionen grösser. Die Schichtlänge wird aus diesem Grunde unter sonst gleichen Umständen mit abnehmender Gasdichte (d) wachsen. Da sie jedoch auch eine Function von j ist [$l = f(j, d)$], so sind auch hier je nach dem constant gedachten Wert von j bei variablem d Singularitäten möglich.

Göttingen, Januar 1901.

(Eingegangen 21. Februar 1901.)

4. Ueber die Abhängigkeit der Dielektricitäts- constante etc. von Druck und Temperatur; von J. Koenigsberger.

Für die Abhängigkeit der Dielektricitäts-, der Magnetisirungs-
constante und des Brechungsindex vom Druck, von der Tem-
peratur, und wenn Mischungen oder Lösungen vorliegen, von
den Componenten der Lösungen sind vielfach Regeln aufgestellt
worden. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Ver-
bindung mit der Maxwell'schen Theorie kann dazu dienen,
die einfachste Form für solche Regeln zu finden, und erlaubt
die energetische Bedeutung der durch Molecularhypothesen ge-
wonnenen Regeln von Clausius-Mossotti, Lorenz, Beer u. a.
zu erkennen.

Die vom Verfasser gefundene einfachste Form für die
Abhängigkeit dieser Grössen weicht nicht unwesentlich ab
von den Gleichungen, die Hr. J. Thomson, Hr. Drude,
Hr. Duhem u. a. angegeben haben. Der Grund dieser Ver-
schiedenheit scheint mir in einer Vernachlässigung eines Theiles
der in Rechnung zu setzenden Energie zu liegen, und dies
macht sich bei hohen Dielektricitäts- oder Magnetisirungscon-
stanten sehr bemerklich. Dasselbe gilt für die Berechnung der
Thomson'schen Wärme, wenn die Volumenänderung durch Tem-
peraturerhöhung gegenüber der Aenderung der Dielektricitäts-
constanten (und auch Magnetisirungsconstanten) mit der Tem-
peratur nicht vernachlässigt werden darf.

Um die Regel abzuleiten, werde folgender Kreisprocess
ausgeführt. In ein elektrisches Feld wird ein isolirendes
Dielektricum gebracht. Hierbei beträgt die Zunahme der
kinetischen Energie K_1 , die Abnahme der elektrischen E_1 ,
die gleichzeitig infolge der Elektrisirung entstehende Aenderung
der anderen Energiearten, wie die Thomson'sche Wärme
etc., $-W_1$. Erfährt jetzt die im elektrischen Felde befind-
liche Substanz in Bezug auf irgend einen Parameter p eine
Aenderung, wozu die Energie P' erforderlich sei, so kann

diese infolge ihres Einflusses auf die Dielektricitätsconstante und das Volumen eine Aenderung der elektrischen Energie $= E'$ bewirken. Man entfernt jetzt die Substanz wieder aus dem elektrischen Felde, die Abnahme der kinetischen Energie sei K_2 , die Zunahme der elektrischen E_2 , die Aenderung der anderen Energiearten $+ W_2$, und macht die Aenderung von p wieder rückgängig, wozu die Energie $- P$ erforderlich sei.

Nach den Definitionen, die der Lehre der Elektrostatik zu Grunde liegen, sind die Beträge der kinetischen und elektrischen Energie stets einander entgegengesetzt gleich¹⁾ und der Zustand des Feldes ist, falls alle Leiter isolirt, die *Ladungen* also unveränderlich sind, am Anfang und Ende derselbe, und es ist von aussen keine elektrische Energie zugeführt worden. Demnach bleibt nur die incompensirte Aenderung E' der elektrischen Energie im Felde während der Aenderung von p , ferner die Differenz $P' - P$ und $W_2 - W_1$. Hinsichtlich der letzteren lässt sich folgendes aussagen: Wenn $E_1 = E_2$ ist, so ist $W_1 = W_2$ und ferner ist, wie man wohl annehmen darf, W stets kleiner als E , also auch $W_2 - W_1 < E_2 - E_1$ oder $< E'$. Nach dem Princip von der Erhaltung der Energie muss

$$E' + W_2 - W_1 - P + P' = 0$$

sein. Die *einfachste Annahme* ist, dass die *Elektrisirung* und die *Aenderung von p unabhängig* voneinander sind, dass als $P' = P$.

Die Bedingung hierfür ist dann folgende:

$$E' + W_2 - W_1 = 0,$$

und dies findet, wie oben bemerkt, nur statt, wenn E' schon allein $= 0$. Es soll jetzt diese Bedingung als Function der Dielektricitätsconstanten und der anderen gegebenen Grössen ausgedrückt werden.

Das elektrische Feld sei durch die Ladung e zweier sehr ausgedehnter Platten eines Condensators mit der Capacität C hervorgerufen. Die Energie desselben beträgt dann $e^2/2C$. Die Capacität ist, wenn das Zwischenmedium Luft ($\epsilon = 1$) ist, wenn ferner die Plattendicke klein gegen den Abstand a der

1) Man könnte auch, wie es vielfach geschieht, nur die eine Energieart, etwa die elektrische, in Rechnung setzen, dies würde, wie man leicht sieht, am Resultat nichts ändern.

beiden Platten voneinander und dieser letztere klein im Verhältnis zur Oberfläche S der Platten ist, gleich $4\pi a/S$. In diesen Condensator werde das Dielektricum ϵ_1 in Gestalt einer planparallelen Platte von der Grösse der Conductorenoberfläche und der Dicke a_1' eingeführt.

Bei einer Volumenänderung der Platte soll nur eine entsprechende Veränderung von a_1' bewirkt werden; die Grundfläche bleibe stets gleich gross. Bei Flüssigkeiten und Gasen ist dies praktisch, bei festen Körpern nur theoretisch möglich. Die elektrische Energie des Condensators ist dann nach bekannten Formeln gleich

$$\frac{2\pi e^2}{S} \cdot \frac{\alpha \epsilon_1 - a_1'(\epsilon_1 - 1)}{\epsilon_1},$$

oder, da $S \cdot a$ das Volumen V des ganzen Condensators, $S a_1' = V_1'$ das des Dielektricums ist, gleich

$$\frac{2\pi e^2}{S^2} \cdot \frac{V \epsilon_1 - V_1'(\epsilon_1 - 1)}{\epsilon_1}.$$

Infolge der Aenderung von p tritt im allgemeinen dann eine Aenderung von ϵ_1 und V_1' ein; und die elektrische Energie ist dann

$$\frac{2\pi e^2}{S^2} \cdot \frac{V \epsilon_2 - V_2'(\epsilon_2 - 1)}{\epsilon_2};$$

die Aenderung der elektrischen Energie E' ist dann gleich der Differenz beider Grössen.

Soll $E' = 0$ sein, so muss also

$$\frac{V \epsilon_1 - V_1'(\epsilon_1 - 1)}{\epsilon_1} = \frac{V \epsilon_2 - V_2'(\epsilon_2 - 1)}{\epsilon_2}$$

sein, oder

$$(I) \quad \frac{V_1'(\epsilon_1 - 1)}{\epsilon_1} = \frac{V_2'(\epsilon_2 - 1)}{\epsilon_2}.$$

Zu derselben Gleichung für die Magnetisirungsconstanten μ gelangt man, wenn man aus einem sehr ausgedehnten permanenten Ringmagneten einen magnetischen Condensator sich gebildet denkt. Dasselbe Resultat müsste sich auch ergeben, wenn das Feld durch einen Elektromagneten verursacht wird, falls man die Stromarbeit (Induction etc.) in Rechnung setzt; aber die Verhältnisse sind jedenfalls einfacher, und man ist vor dem Uebersehen von Energiearten sicherer bei der Annahme unveränderlicher elektrischer und magnetischer

Ladungen. Aus (I) ergibt sich als Bedingung für die Unabhängigkeit beider Vorgänge, falls mit V' das spezifische Volumen, mit ϵ die Dielektritätsconstante bezeichnet wird:

$$(II) \quad \frac{\partial V'}{\partial p} (\epsilon - 1) = - \frac{V' \partial \epsilon}{\epsilon \partial p}.$$

Liegen Lösungen oder Mischungen mehrerer Substanzen vor, so ist die Bedingung für die Unabhängigkeit des Lösungs- oder Mischungsvorganges von der Stärke des elektrischen Feldes:

$$\sum_n \frac{V_n (\epsilon_n - 1)}{\epsilon_n} = \frac{V' (\epsilon' - 1)}{\epsilon'}.$$

Wenn ϵ bez. μ wenig von 1 verschieden sind, geht diese Formel in die von Hrn. Drude unter dieser Voraussetzung abgeleitete Form $V'(\epsilon - 1) = \text{const.}$ über. Die Aenderung E der elektrischen Energie ist im allgemeinen, wenn wir mit D die elektrische Polarisation bezeichnen, wie eine leichte Rechnung ergibt¹⁾, gleich

$$\frac{D^2}{8\pi} \left(V_1' \left(1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right) - V_2' \left(1 - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \right).$$

Die Thomson'sche Wärme mit Anwendung eines Kreisprocesses zu bestimmen, ist umständlich, wenn man nicht die spezifische Wärme constant setzt. Um diese Beschränkung zu vermeiden, habe ich die von Kirchhoff angegebenen, von Helmholtz erweiterten Differentialgleichungen, welche den ersten und zweiten Hauptsatz enthalten, benutzt. Wenn der Luftdruck vernachlässigt wird, so lauten diese

$$(I) \quad dW = P dp,$$

$$(II) \quad dQ = X dx + c_x d\vartheta:$$

In unserem Falle ist $P = x$ und $P dp = dE$, der Aenderung der elektrischen Energie, zu setzen. Statt das Dielectricum in das elektrische Feld zu bringen, lässt man den Condensator, in dem es sich als planparallele Platte befindet, laden. Daher ist

$$dE = \frac{e}{C} d\epsilon$$

zu setzen, und

$$p = \frac{e}{C}, \quad P = x = e.$$

1) Vgl. p. 118.

$1/C$ ist nach p. 115 gleich

$$\frac{[a\varepsilon - a'(\varepsilon - 1)]4\pi}{\varepsilon \cdot S}$$

oder gleich

$$\frac{4\pi}{\varepsilon \cdot S^2} [V\varepsilon - V'(\varepsilon - 1)]$$

Man erhält nach Kirchhoff die bekannte Beziehung, in der ϑ die Temperatur in Celsiusgraden, T die absolute Temperatur bedeutet:

$$dQ = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot T \cdot d\varepsilon$$

und dies ist hier

$$(Ia) \quad \begin{cases} dQ = - \frac{T\varepsilon \cdot d\varepsilon \cdot 4\pi}{S^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{V\varepsilon - V'(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \right), \\ = + \frac{T\varepsilon \cdot d\varepsilon \cdot 4\pi}{S^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{V'(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \right), \end{cases}$$

da V von ϑ unabhängig ist.

Um statt der Ladung ε die dielektrische Polarisierung D , oder die elektrische Feldstärke R zu erhalten, drückt man die Energieänderung infolge des Ladungszuwachses auf zwei Arten aus:

$$\begin{aligned} dE &= \frac{e d\varepsilon 4\pi}{S^2} \cdot \frac{V\varepsilon - V'(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} = \frac{D dR \cdot V}{4\pi} \\ &= \frac{D}{8\pi} d \left[D \cdot \frac{V'(\varepsilon - 1) + V}{\varepsilon} \right] \end{aligned}$$

oder, da beim Laden weder ε noch V , noch auch in den meisten Fällen V' sich ändern, gleich

$$\frac{D \cdot (V'(\varepsilon - 1) + V)}{8\pi \varepsilon} dD;$$

also ist

$$\frac{e d\varepsilon 4\pi}{S^2} = \frac{D dD}{4\pi}$$

Demnach kann die Thomson'sche Wärme, die zugeführt werden müsste, um ϑ constant zu halten, geschrieben werden

$$dQ = T D dD \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{V' \cdot \varepsilon - 1}{\varepsilon} \right).$$

Die bei adiabatischem Vorgange entwickelte Wärmemenge wäre

$$\begin{aligned} c_D d\vartheta &= - \frac{T D dD}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(V' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \right) \\ &= - \frac{T D dD}{4\pi} \left(\frac{V' \partial \varepsilon}{\varepsilon^2 \partial \vartheta} + \frac{\partial V'}{\partial \vartheta} \cdot \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \right). \end{aligned}$$

Wenn ε bzw. μ wenig von 1 verschieden sind, so wird

$$dQ = T \cdot R dR \frac{\partial \left[V' \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} \right]}{\partial \vartheta} \cdot \pi, \text{ wobei } R \cdot \varepsilon = D \text{ ist.}$$

Dies ist die von Hrn. Wassmuth¹⁾ und von Hrn. Drude²⁾ gegebene Gleichung. Wenn die Aenderung von V' mit ϑ gegenüber der von ε bez. μ vernachlässigt werden kann und alles auf die Volumeneinheit $V' = V = 1$ bezogen wird, so geht Ia über in

$$\frac{T \varepsilon d \varepsilon 4\pi}{S^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} = T \frac{R dR}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} = T \frac{D dD}{4\pi \varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta},$$

letztere Gleichung ist die von Hrn. J. J. Thomson³⁾ aufgestellte, nur mit dem Unterschiede, dass dort $D = 4\pi \varepsilon R$ definirt ist, sodass die Gleichung lautet

$$\frac{4\pi D dD \cdot T}{\varepsilon^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{\partial \vartheta}.$$

Anhangsweise sei noch die Aenderung der specifischen Wärme im elektrischen oder magnetischen Felde berechnet

$$\frac{\partial c_e}{\partial \varepsilon} = - \frac{T \varepsilon 4\pi}{S^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \left(V' \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \right).$$

Da im allgemeinen der Ausdehnungscoefficient und die Dielektricitätsconstante linear von der Temperatur abhängen, so vereinfacht sich die Gleichung, und es ist

$$\frac{\partial c_e}{\partial \varepsilon} = - T \cdot \frac{4\pi \varepsilon}{S^2} \left(\varepsilon \frac{\partial V'}{\partial \vartheta} - V' \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \right) \cdot \frac{2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}$$

oder

$$\frac{\partial c_D}{\partial D} = \frac{TD}{4\pi} \left(\varepsilon \frac{\partial V'}{\partial \vartheta} - V' \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \right) \frac{2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}.$$

Wenn wiederum die Aenderung von ε oder μ mit der Temperatur weit stärker ist als die des Volumens, wie bei Eisen, so erhält man schliesslich

$$c_D - c_0 = - \frac{TD^2}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \right)^2 \frac{1}{\varepsilon^2} \quad ^4)$$

1) A. Wassmuth, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 86. p. 539. 1882.

2) P. Drude, Physik des Aethers p. 164. 1894.

3) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik p. 123. Leipzig 1890.

4) Diese Formel stimmt nicht mit der von Hrn. Wassmuth (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 87. p. 82. 1883) abgeleiteten.

Wenn also ϵ oder μ abnehmen, so ist die spezifische Wärme im magnetischen Zustande grösser, wie im unmagnetischen (Stefan'scher Satz).

Um die energetische Bedeutung der Clausius-Mossotti-Lorenz'schen Formel

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V' = \text{const.} \right)$$

zu erhalten, genügt eine Vergleichung mit der Gleichung (I). Man sieht leicht, dass im allgemeinen bei Gültigkeit dieser Formel E' nicht $= 0$ ist. Für den Fall, dass weder ϵ noch V sich bei Variation von p ändern, ist überhaupt keine Formel erforderlich. Wenn ϵ sehr wenig von 1 verschieden ist, dann geben Gleichung (I), wie auch die Formel von Clausius und die Beer'sche Regel alle das gleiche Resultat, denn es ist dann nur der Factor $\epsilon - 1$ bez. $n - 1$ maassgebend. Deshalb lassen sich auch die Beobachtungen über Aenderung der Dielektritätsconstante und des Brechungsindex von Gasen durch alle gleich gut darstellen; dasselbe gilt auch für die Magnetisirungsconstante schwach para- und diamagnetischer Körper. Bei diesen wird also eine Aenderung eines Parameters im elektrischen oder magnetischen Felde mit gleichem Energieaufwande erfolgen, wie ausserhalb. Wenn dagegen ϵ oder μ merklich von 1 verschieden sind, so ist E' , die Vermehrung der elektrischen Energie, nicht $= 0$, sondern hängt von dem Zeichen der Volumenänderung $\partial V'/\partial p$ ab. Nach p. 115 [Gleichungen (I) und (II)] ist

$$(III) \quad \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{D^2}{8\pi} \left(\frac{\partial V'}{\partial p} (\epsilon - 1) + \frac{V'}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right).$$

Gilt die Formel von Clausius, so erhält man folgende Beziehung zwischen $\partial \epsilon/\partial p$ und $\partial V'/\partial p$

$$\frac{\partial V'}{\partial p} (\epsilon - 1) = - \frac{3 V'}{\epsilon + 2} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial p} = - \frac{\partial V' (s - 1)(s + 2)}{3 V'},$$

setzt man dies in (III) ein, so ergibt sich

$$(IV) \quad \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{D^2}{8\pi} \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \frac{2s^3 - 4s + 2}{3s}.$$

Da aber $2s^3 - 4s + 2 \geq 1$, wenn $s \geq 1$, da dieser Ausdruck gleich $(s\sqrt{2} - \sqrt{2})^2$, so ist $\partial E/\partial p$ stets positiv, wenn $\partial V/\partial p$ positiv ist.

Dies folgt auch aus der Molecularhypothese, die der Clausius'schen Formel zu Grunde liegt; denn bei einer Volumenvergrößerung werden die kleinen leitenden influencirten Kugeln voneinander entfernt, und hierbei findet ein Verbrauch von mechanischer und daher ein Gewinn von elektrischer Energie statt. Aus den Versuchen über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante und des Brechungsindex von Druck und Temperatur¹⁾ ergibt sich aber, dass die Clausius-Mossotti-Lorenz'sche Formel wenigstens in vielen Fällen die Beobachtungen darzustellen vermag, während Gleichung (I) dies nicht kann. Aus dieser Thatsache folgt, dass bei festen und flüssigen Körpern die Aenderung eines Parameters im elektrischen (und für Eisen, Nickel etc. im magnetischen) Felde einen anderen Energieverbrauch zur Folge hat wie ausserhalb, oder dass bei der Elektrisirung solcher Substanzen die Erscheinungen der Elektrostriction, der Thomson'schen Wärme etc. auftreten müssen.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut.

1) Vgl. z. B. K. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. 44. p. 24. 1891; E. Ketteler, Wied. Ann. 35. p. 662. 1888.

(Eingegangen 26. Februar 1901.)

5. *Constanz oder Inconstanz des Funkenpotentials;* *von K. R. Johnson.*

(Fortsetzung von p. 470. Bd. 3. 1900.)

Es wurde in der früheren Mitteilung an einen Versuch von Wollaston erinnert, wodurch die eigentümliche Thatsache beobachtet wurde, dass bei Benutzung von Wollaston'schen Spitzelektroden, die mit den Conductoren einer statischen Maschine leitend verbunden sind, Knallgas von jeder Elektrode entwickelt wird; und davon wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Spitzelektroden abwechselnd positiv und negativ geladen werden und dass demzufolge eine periodische Bewegung der Elektrizität beim Laden der Conductoren stattfinden muss. Der Vorprocess, der nach Hrn. Jaumann der elektrostatischen Entladung vorangeht, sollte somit in einer Wellenerzeugung bestehen. Beim Vergleichen dieser Erscheinung mit den Vorgängen, die von den Herren Richarz und Koch und Wüllner bei constanter Stromstärke beobachtet worden sind, wurde ich zu der Vermutung geführt, dass die Potentialschwankungen am wenigsten 6—7,6 Volt oder die doppelte elektromotorische Gegenkraft betragen würden. Wenn auch eine solche Vergleichung in Betracht der verschiedenen Umstände vielleicht als unsicher betrachtet werden muss, so ist jedoch die Anwesenheit der Schwingungen bei den sogenannten elektrostatischen Entladungen keineswegs zu bezweifeln, insbesondere weil Schwingungen, die bei verschiedenen Umständen hervorgebracht werden, dieselben Wirkungen ausüben, wie unten nachgewiesen werden soll.

Die Erzeugung von Knallgas als ein Kennzeichen hoher Frequenz.

Die Knallgasentwicklung im secundären Stromkreise des Inductoriums ist eine schon längst bekannte Thatsache. Die Zersetzung des Wassers wird dabei von dem beim Oeffnen inducirten Strome bewirkt; der erste beim Schliessen inducirte

Strom zeigt im Gegenteil keine wahrnehmbare elektrolytische Wirkung, und die Zerlegung ist eine Folge der den zweiten Strom begleitenden Wellenbewegung.¹⁾ Dass der zweite Strom im secundären Kreise zum Teil in elektrische Wellen umgesetzt wird, ist bereits mit anderen Hilfsmitteln, z. B. mit der Braun'schen Röhre, festgestellt worden, und die Knallgasentwicklung liefert somit eine Bestätigung unserer oben ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Knallgasentwicklung als ein Beweis der Anwesenheit elektrischer Wellen betrachtet werden kann. Um eine vollständige Bestätigung dieser Auffassung zu erhalten, habe ich zuletzt die Wollaston'schen Spitzelektroden im secundären Kreise eines Teslatransformators eingeschaltet.

Die dabei benutzte Teslaspule wich von den üblichen ein wenig ab. Statt eines dicken primären Drahtes wurden sechs Drähte von 1 mm Durchmesser um einen Hartgummicylinder parallel gewunden, und aus jedem Drahte wurden 18 Windungen hergestellt. Der secundäre Draht wurde um einen weiteren Cylinder gewickelt, und bestand aus 169 Windungen von 1 mm Drahtdicke. Der äussere Cylinder hatte ohne Bewicklung einen äusseren Durchmesser von etwa 6 cm, und die Bewicklung des inneren Cylinders schloss sich an die innere Wand des weiten Cylinders so eng an, dass sie nicht ohne Reibungswiderstand ineinander geschoben wurde und deswegen keine besondere Befestigung brauchte. Der primäre Draht trug an jedem Ende einen Condensator, der aus 0,5 mm dicken Hartgummiblättern bestand, die mit 170 cm² Stannioberfläche bekleidet wurden. Jeder dieser Condensatoren wurde mit seiner anderen Belegung an den Pol eines Ruhmkorff'schen Inductoriums geleitet und parallel mit den Condensatoren wurde die secundäre Funkenstrecke des Ruhmkorff's geschaltet, ganz wie bei der von Hrn. Himstedt

1) Vgl. Ann. d. Phys. 3. p. 744. 1900. Von den in der Tabelle p. 748 enthaltenen Zeiten t beziehen sich zwei Angaben, nämlich 20' 40" und 15' 50" auf ein abweichendes Volumen, was von einem Vertauschen der zu benutzenden Röhre mit einer anderen herrührt, und die entsprechenden Quotienten $t/\sqrt{C_1}$ wurden deshalb nach einer Correction dieser Zeiten wegen des verschiedenen Volumens berechnet, eine Bemerkung, die dabei ganz vergessen wurde.

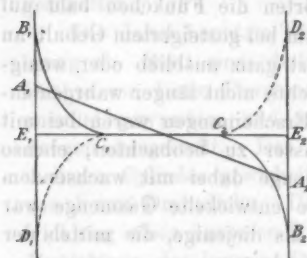
benutzten Versuchsanordnung.¹⁾ Die Teslaspule wurde in Petroleum eingesenkt und ihre secundären Pole darauf mit den Wollaston'schen Spitzelektroden verbunden. Die Elektroden wurden in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas eingetaucht, und beim Versetzen des Inductoriums in Thätigkeit war eine Gasentwicklung an den Elektroden zu beobachten. Die Gasentwicklung wurde von der Form der Elektroden sehr empfindlich beeinflusst, ebenso auch von der Asymmetrie der Versuchsanordnung. Die Gasentwicklung war von schwachen Fünkchen begleitet, und wenn man das Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte, so blieben die Fünkchen an den Elektroden unverändert. Bei Zusatz einer etwas grösseren Menge Säure hörten die Fünkchen bald auf und die entwickelte Gasmenge nahm bei gesteigertem Gehalt an Säure merklich ab, bis sie zuletzt ganz ausblieb oder wenigstens bei dem schwachen Tageslichte nicht länger wahrgenommen werden konnte. Dieselben Erscheinungen waren bei mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zu beobachten, ebenso wurde die entwickelte Knallgasmenge dabei mit wachsendem Gehalt an Säure verkleinert. Die entwickelte Gasmenge war stets sehr gering, jedoch grösser als diejenige, die mittels der Holtz'schen Maschine erzeugt wurde.

Ein Versuch, dieselben Erscheinungen mit einem Hertz'schen Resonator hervorzubringen, fiel dagegen misslich aus. Obwohl dabei secundäre Funken von etwa 5 mm Länge erreicht wurden, so konnte jedoch keine Gasentwicklung mit den Spitzelektroden erzeugt werden.

Somit kann dieses Verhalten schwerlich als ein Einwand gegen die oben beigelegte Bedeutung der Wellenbewegung für die Knallgasentwicklung angeführt werden. Wenn man die schwache Gasentwicklung bei der Teslaspule mit der beim Inductorium erzeugten messbaren Gasmenge vergleicht, so liegt die Vermutung nahe, das Ausbleiben der Gasentwicklung beim Resonator möchte der vorzüglich hohen Frequenz der Hertz'schen Wellen zugeschrieben werden. Um eine anschauliche Vorstellung über die Vorgänge bei der Knallgasentwicklung zu geben, möchten wir an die Elektrolyse bei constanter Strom-

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 52, p. 473, 1894.

stärke erinnern. Beim Schliessen eines Stromkreises, in welchem ein Voltameter eingeschaltet worden ist, beginnt die Zersetzung des Wassers nicht genau im Schliessungs Augenblicke, sondern es verfriesst im allgemeinen eine Zeit zwischen dem Schliessen und dem Auftreten der ersten Gasblasen an den Elektroden, welche Zeit man, wenigstens bei ziemlich niedriger Spannung, z. B. 4—6 Volt, sehr gut wahrnehmen kann. Diese Zeit kann der Strom, wie es scheint, nur zur Herstellung eines für den normalen Verlauf der Elektrolyse nötigen Potentialgefälles in der Elektrolyte verwenden. Wenn nun statt eines constanten Stromes eine Wellenbewegung eintritt, deren Schwingungsdauer nur einen kleinen Bruchteil der zur Herstellung



des oben besprochenen Potentialgefälles nötigen Zeit beträgt, so kommt diese Potentialverteilung in der Elektrolyse nicht zu stande. Die Punkte E_1 und E_2 in nebenstehender Figur bezeichnen die Spitzelektroden und die Gerade $E_1 E_2$ den Elektrodenabstand. Wenn die Potentialwerte jedes Punktes der

Geraden $E_1 E_2$ als Ordinaten senkrecht aufgetragen werden, so erhält man bei constantem Strome eine Gerade $A_1 A_2$, deren Neigung zu $E_1 E_2$ das Potentialgefälle vorstellt. Wenn der constante Strom durch mehr oder weniger schnell verlaufende Schwingungen ersetzt wird, deren Schwingungsdauer kleiner als die zur Herstellung der Potentialcurve $A_1 A_2$ nötige Zeit ist, so kommt diese Potentialcurve nicht zu stande, sondern sie wird nach etwa einem Viertel der Schwingungsdauer durch die Curvenzweige $B_1 C_1$ und $B_2 C_2$ vertreten, die in eine Gerade $B_1 B_2$ übergehen würden, wenn die Potentialdifferenz der Elektroden andauernd bestehen bliebe. Wenn statt einer andauernd constanten Potentialdifferenz das Potential an E_1 wieder abnimmt und dasjenige an E_2 steigt, so wird dadurch nach noch einer halben Schwingungsdauer das Potentialgefälle in der Elektrolyse durch die Curvenzweige $C_1 D_1$ und $C_2 D_2$ dargestellt etc. Bei den an den Elektroden erzeugten beträchtlichen Potentialgefällen können die Molecüle nicht länger be-

stehen, sondern die Potentialschwankungen bewirken eine örtliche Zerlegung des Wassers. Wenn die Curven $C_1 B_1$ und $C_2 B_2$ hinlänglich steil absteigen und die Ordinaten $E_1 B_1$ und $E_2 B_2$ demzufolge sehr gross werden, so wird eine so bedeutende Gasentwicklung an den Elektroden erzeugt, dass die Strömung von der die Elektroden deckenden Gashülle gestopft wird, und die Spannungsdifferenz zwischen der Platinspitze und den Elektrolyten bewirkt ein Fünkchen. Wenn die Flüssigkeit mit Säure versetzt wird, so nimmt ihre Leitfähigkeit zu und die Strömung von den Elektroden wird dadurch erleichtert, d. h. die Abscissen $E_1 C_1$ und $C_2 C_2$ wachsen, während demzufolge die Ordinaten $E_1 B_1$ und $E_2 B_2$ abnehmen. Eine grössere Menge Elektrizität wird dabei von den Elektroden weggenommen und die Spannungsdifferenz beiderseits der Glashülle sinkt, wodurch der Funke zuerst unterdrückt wird. Wenn die Elektrolyte noch mehr angesäuert werden, so wächst die Abscisse $E_1 C_1$ noch mehr, während die Ordinate $E_1 B_1$ noch mehr vermindert wird, und die das Wasser zersetzende Spannung kann nicht länger wegen ihrer Schwäche dieselbe Knallgasmenge erzeugen; diese Menge nimmt deswegen ab. Und wenn das Wasser zuletzt hinlänglich stark angesäuert wird, so wird die Curve $C_1 B_1$ allzu flach, um eine für die Zerteilung nötige Spannung zu erzeugen.

Das Potential $E_1 B_1$ der Elektrolyte in der unmittelbaren Nähe der Elektrode kann den Potentialschwankungen der Elektrode zeitlich nicht genau folgen, und die Ordinate $E_1 B_1$ erreicht deswegen ihren maximalen Wert zuerst, wenn das Potential der Elektrode unter seinen Maximalwert sinkt. Bei einer sehr grossen Frequenz kann diese Verzögerung der Potentialschwankungen der Elektrolyte die elektrolytischen Wirkungen ganz beseitigen, wie es bei den Hertz'schen Wellen stattfindet. Aus den obigen Betrachtungen scheint somit hervorzugehen, dass die Elektrolyte gegenüber Schwingungen von sehr hoher Frequenz als dielektrische Medien wirken können, und man kann davon die Schlussfolgerung ziehen, dass ein galvanisches Element unter Umständen eine Capacität besitzen muss. Es wurde schon längst von Helmholtz¹⁾ und

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873.

Varley¹⁾ hervorgehoben, dass der Verlauf kurzdauernder Inductionsströme auf eine Analogie der zwischen polarisirbaren Metallelektroden eingeschlossenen Flüssigkeit mit einem grossen Condensator hindeutet, und diese Auffassung wird von den Arbeiten von Herwig, Colley u. a. bestätigt.²⁾ Die Thatsache, dass Inductionsströme unter Umständen eine Flüssigkeitszelle nicht durchsetzen, sondern nur laden, scheint somit die obigen Betrachtungen zu bestätigen.

Die Entladungsbedingungen.

Die Unabhängigkeit des Funkenpotentials von der Capacität der Leydenerflasche wurde bereits früher in diesen Annalen aus der Jaumann'schen Theorie abgeleitet. Ich konnte jedoch dabei nicht die Bemerkung unterdrücken, dass seine Entladungsbedingung etwas unsicher erschien, obwohl sie mit der von Faraday ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Grösse $E(dE/dt)$ von der Energie $Ei = CE(dE/dt)$ vertreten wird, sehr nahe übereinstimmt. Sie sind indessen alle beide unvollständig, und eine Vervollständigung der Entladungsbedingungen wird deswegen im Folgenden beabsichtigt. Statt einer Betrachtung der experimentell gefundenen Thatsachen wollen wir anfangs eine Vergleichung mit einer mechanischen Erscheinung benutzen, eine Vergleichung, die schon längst durchgeführt worden ist, obwohl in unvollständiger Weise.

Man hat das Dielektricum der Funkenstrecke mit einer festen Wand verglichen, auf welcher eine eingeschlossene Gasmasse einen Druck ausübt. Den Druck des Gases oder vielmehr die Differenz des inneren und äusseren Druckes hat man mit der Potentialdifferenz der beiden Elektroden verglichen, und wie die Wand des das Gas einschliessenden Gefässes zerschmettert wird, wenn der Druck des eingeschlossenen Gases über die Festigkeit der Wand steigt, so wird die Wand des Dielektricum vom Funken gebrochen, wenn der „elektrische Druck“ über eine bestimmte Grenze wächst. Den „elektrischen Druck“ hat man dabei mit dem Potential gleichgestellt, aber

1) G. Varley, Phil. Trans. 161. p. 129. 1871.

2) H. Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 61. 1876; Wied. Ann. 2. p. 566. 1877; 6. p. 305. 1879; R. Colley, Wied. Ann. 7. p. 206. 1879.

dadurch blieb die Vergleichung eine unvollständige, und sie braucht deswegen eine Vervollständigung. Der Druck, den ein in einem Gefässe eingeschlossenes Gas gegen die Wände ausübt, hängt der kinetischen Gastheorie gemäss von der Gesamtzahl der Molecüle, die gegen diese Wände anstossen und zurückprallen, ab, und ebenso von der lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, und wird einfach durch das Product aus der Zahl der Stösse pro Zeiteinheit gegen die Wand und dem Mittelwerte der lebendigen Kraft der Molecüle dargestellt. Ganz ähnlich verhält sich der „elektrische Druck“, der die Festigkeit des Dielectricums überwinden soll; derselbe ist ebenso mit der Zahl der Stösse pro Zeiteinheit, d. h. mit der Frequenz proportional und der zweite Factor, der die lebendige Kraft der Molecüle enthält, wird von der elektrischen Energie vertreten. Der Oberfläche der Wand, gegen welche die Molecüle anstossen, entspricht die Oberfläche der Elektroden, und die Abschwächung der lebendigen Kraft, welche die schief gegen die Wand anstossenden Molecüle erfahren, ist ebenfalls mit der zeitlichen Abschwächung der gedämpften Wellen zu vergleichen. Wir wollen nur einen ganz idealen Fall betrachten und nehmen deswegen an, dass in einem metallischen Leiter, der die beiden Elektroden verbindet, ein periodischer Strom i fliesst, der ganz einfach durch die Formel $i = i_0 \sin \beta t$ dargestellt wird. Es sei ferner

$$V = E - E_0 \cos(\beta t - q)$$

die Potentialdifferenz dieser Elektroden, welche Potentialdifferenz aus einem Teile E besteht, der entweder eine elektrostatische (Potentialdifferenz) oder eine durch einen ruhig fliessenden Strom bewirkte Potentialdifferenz bedeutet, und überdies einen vom Strome i bewirkten periodischen Teil enthält. Die Annahme schliesst somit die Voraussetzung ein, dass keine Dämpfung der Wellen stattfindet und folglich alle Stösse gegen die dielektrische Wand gleichwertig sind. Die lebendige Kraft jedes einzelnen Stosses ist deswegen $(Vi)_{\max}$ und der „elektrische Druck“ wird durch den Ausdruck $(\beta/2\pi) \cdot (Vi)_{\max}$ dargestellt. Wenn mit b die spezifische Festigkeit des Dielectricums bezeichnet wird, so erhält man für die dielektrische Festigkeit den Ausdruck $b\lambda$, wo λ die Länge der Funken-

strecke bedeutet. Wenn der elektrische Druck die Festigkeit der Funkenstrecke überwindet, d. h. für

$$b\lambda = \frac{\beta}{2\pi} \cdot (Vi)_{\max}$$

oder

$$(15) \quad \lambda = \frac{k\beta}{2\pi} (Vi)_{\max},$$

tritt somit die Funkenentladung ein.

Erster Fall. E_0 sehr klein neben E . Wenn die oben angenommenen Ausdrücke von V und i in der Formel (15) eingesetzt werden, so ergibt sich

$$(16) \quad \lambda = \frac{k\beta}{2\pi} i_0 (\sin \beta t [E - E_0 \cos(\beta t - \varphi)])_{\max}.$$

Wenn E_0 sehr klein neben E ist, so tritt das Maximum der Energie Vi annäherungsweise für $\beta t = (\pi/2)$ ein und man erhält somit

$$(17) \quad \lambda = \frac{k\beta i_0}{2\pi} \cdot (E - E_0 \sin \varphi).$$

Diese Beziehung gilt für die sogenannten elektrostatischen Entladungen, wenn die Funkenlänge λ nicht allzu kurz ist, und wenn man dieselbe auf die Entladung des ersten Funkens beschränkt. Wenn die Entladung bei einem sehr kurzen Elektrodenabstande stattfindet, so wird der Bedingung E_0 klein neben E nicht weiter genügt, und deswegen hängt das Maximum der Energie auch von dem periodischen Gliede der Potentialdifferenz $E_0 \cos(\beta t - \varphi)$ ab, und die Verwertung der maximalen Energie liefert deswegen eine etwas complicirtere Formel als wie die in (17) dargestellte. Ferner wird für die Gültigkeit der Beziehung (17) zwischen der elektrostatischen Potentialdifferenz E und der Funkenlänge λ vorausgesetzt, dass es sich nur um den ersten Funken handelt, denn die Entladung des ersten Funkens beeinflusst die Amplitude der Stromstärke i_0 , indem die von der einen Elektrode weggenommene Elektrizitätsmenge Schwingungen in dem Leiter erzeugt. Diese Schwingungen stimmen wohl bezüglich der Amplitude mit den beim Umdrehen der Maschine bewirkten Schwingungen überein; ihre Amplitude aber addirt sich zur Amplitude der letzteren und i_0 und E_0 nehmen somit beide zu, wodurch der Formel (17) gemäss die zur Entladung nötige

Potentialdifferenz bei den folgenden Funken verkleinert wird. Dass die Amplitude der Wellenbewegung i_0 von den vorangehenden Funken erhöht wird, geht aus den früher citirten Beobachtungen von Wollaston und Faraday hervor; dabei wurde nämlich die von den Wollaston'schen Elektroden entwickelte Knallgasmenge mit der Länge der Funkenstrecke gesteigert.¹⁾

Die Beziehung zwischen der Funkenlänge und dem Entladungspotentiale, die in Gleichung (17) dargestellt wird, gilt auch von den Entladungen eines Inductoriums, obwohl das Entladungspotential E dabei durch den Zufluss der Elektrizität des inducirten Stromes schnell ansteigt, und die aus den Variationen der maximalen Funkenlänge abgeleitete alternative Bedingung I²⁾ ist mit der Formel (17) identisch. Die Frequenz ist dabei eine verhältnismässig geringe, etwa 10^3 , aber die Amplitude A , (die oben durch das Zeichen i_0 vertreten wird) ist im Gegentheil um so grösser. Wenn eine Leydener Flasche oder ein Condensator mit der secundären Funkenstrecke parallel geschaltet wird, so spielen die örtlichen Schwingungen in dem Leiter, der die Leydener Flasche mit dem Funkenmikrometer verbindet, eine Hauptrolle, weil die Frequenz der von der Secundärspule herrührenden Schwingungen sehr klein ist und diese Schwingungen überdies sehr schnell gedämpft werden, während die örtlichen Schwingungen in der Verzweigung immer von jedem einzelnen Funken belebt und unterhalten werden. Wenn die Potentialdifferenz E , bei welcher die Elektroden unabhängig von den Potentialschwankungen geladen werden, verhältnismässig gross gegenüber den periodischen Potentialschwankungen $E_0 \cos(\beta t - \varphi)$ bleibt, so tritt bei jeder Funkenentladung eine starke Herabsetzung der Poten-

1) Vgl. Ann. d. Physik. 3. p. 462. 1900. Die dadurch bewirkte Abweichung der Curve $b'e$ von der Geraden bc in der Figur (p. 469) wurde fehlerhaft einer vielleicht grösseren Umdrehungsgeschwindigkeit der Einflussmaschine zugeschrieben. Vergleicht man aber damit die Einwirkung der Funkenlänge mit der Menge des von den Wollaston'schen Elektroden entwickelten Knallgases, so ist es leicht einzusehen, dass die von der Funkenlänge vermehrte Knallgasmenge notwendig von einer Steigerung der Amplitude i_0 abhängen muss, und diese Steigerung des Werthes i_0 hat ein Sinken des Entladungspotentials E in der Formel (17) zur Folge.

2) K. R. Johnson, Ann. d. Physik. 4. p. 147. 1901.

tialdifferenz E ein, die von der einen Elektrode zur anderen übertragene Elektrizitätsmenge ist deswegen sehr gross und die von dieser plötzlichen Potentialänderung hervorgebrachten Schwingungen werden verhältnismässig kräftige; man erhält was von H. Hertz „ein guter Funke“ benannt wurde.

Weil die Frequenz $\beta / 2\pi$ von der Selbstinduction abhängt und mit wachsender Selbstinduction abnimmt, so muss der Formel (17) gemäss das Entladungspotential vergrössert werden. Dies ist eben neuerdings von Hrn. Hemsalech bestätigt worden.¹⁾ Durch Einschalten einer Inductionsspule beträchtlicher Selbstinduction vor der Funkenstrecke und einer Geissler'schen Röhre hinter derselben konnte er sogar beim Einstecken eines Eisenkernes in der Spule das Ausbleiben der Funkenentladung constatiren, und überdies erloschen die Lichterscheinungen in der Röhre. Offenbar kann man dieselbe Erscheinung durch Ersetzen der Geissler'schen Röhre mit einer zweiten Spule bewirken. Seine Beobachtungen umfassten sowohl ein Inductorium als eine Wimshurstmaschine, und dies folgt ja auch von der Gültigkeit der Formel (17) hinsichtlich sowohl der Entladungen einer statischen Maschine, als derjenigen eines Funkeninductors.

Zweiter Fall. Die elektrostatischen Potentialdifferenzen oder die ohne Schwankungen hin und her bewirkte Potentialdifferenz sei Null, $E = 0$. Die Formel (16) wird unter dieser Voraussetzung zu

$$\lambda = \frac{k\beta}{2\pi} i_0 E_0 [\sin \beta t \cdot \cos(\beta t - \varphi)]_{\max}$$

reducirt, wenn das Vorzeichen Minus, welches nur die Richtung des Funkens angiebt, vernachlässigt wird.

Aus der Formel

$$\sin \beta t \cos(\beta t - \varphi) = \frac{1}{2} [\sin(2\beta t - \varphi) + \sin \varphi]$$

ergiebt sich, dass der Maximalwert des rechten Gliedes zur Zeit

$$t = \frac{\pi}{4\beta} + \frac{\varphi}{2\beta}$$

erreicht wird, und man erhält somit

$$(18) \quad \lambda = k\beta i_0 E_0 \frac{1 + \sin \varphi}{2}.$$

¹ G. A. Hemsalech, Compt. rend. 130. p. 808. 1900; Beibl. 24. p. 827. 1900.

Der Bogen φ hängt in den hier zu betrachtenden Fällen im allgemeinen von der Dämpfung ab, und wenn der Dämpfungsfactor mit $e^{-\alpha t}$ bezeichnet wird, so wird der Bogen φ durch die Beziehung $\operatorname{tg} \varphi = \alpha / \beta$ bestimmt. Weil die Grösse α im allgemeinen sehr klein gegenüber β ist, so kann man $\sin \varphi$ in der Formel (18) annäherungsweise weglassen, und es ergibt sich somit

$$(18a) \quad \lambda = k \beta i_0 \cdot \frac{E_0}{2}.$$

Eine Vergleichung der beiden Werte von λ in (17) und (18a) weist dahin, dass, wenn in der ersten Formel φ eine zu vernachlässigende Grösse bedeutet, die statische Potentialdifferenz E bei den elektrodynamischen Entladungen einfach durch $E_0/2$ ersetzt wird, oder dass unter denselben Umständen die rein elektrodynamischen Entladungen eine doppelt grössere Potentialdifferenz als die sogenannten elektrostatischen erfordern. Es wird jedoch dabei vorausgesetzt, dass die Grösse βi_0 in beiden Fällen denselben Betrag hat, und ohne das Erfüllen dieser Bedingung kann man diese Funkenpotentiale nicht unmittelbar vergleichen. Rein elektrodynamische Entladungen finden beim Hertz'schen Resonator, nicht aber beim Oscillator statt, und dies bewirkt die Verschiedenheit der primären und der secundären Funken. Wenn man die Wellenbewegung, die von den Funkenentladungen in der Funkenstrecke des Resonators erzeugt wird, und ebenso die Dämpfung vernachlässigen könnte, so würde die Richtung der Funken ganz unbestimmt sein und zufolge der Formeln (18) und (18a) in abwechselndem Sinne gehen. Weil die Potentialdifferenz, die oben mit E bezeichnet wird, stets Null ist, so muss die von den Funken zwischen den Elektroden übertragene Elektrizitätsmenge stets unendlich klein sein, und die schwachen Funken folgen dagegen wegen der hohen Frequenz mit unendlich kleiner Zwischenzeit einander nach, was dieser Entladung ihren Charakter giebt.

Stille Entladungen.

Unter den verschiedenen Entladungsformen, die von vielen Physikern getrennt werden, sollen hier nur zwei behandelt werden, nämlich die Funkenentladung und die stille Ent-

ladung. Die übrigen können als Uebergangsformen betrachtet werden, deren Verlauf wohl etwas verschieden, je nach der Einwirkung verschiedener Umstände erscheinen kann, welche aber ein allzu eingehendes Studium erfordern, um hier Platz zu finden. Wenn wir an der üblichen Parallelschaltung eines Condensators mit einer Funkenstrecke festhalten — es sei übrigens eine Holtz'sche Maschine oder ein Funkeninductor, wovon der Betriebsstrom die Ladung liefert —, so hängt die Schwingungsdauer von der Capacität des Condensators C und der Mikrometerkugel γ , nebst einem Coefficienten der Selbstinduction ab. Man erhält somit eine Schwingungsdauer

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{L \cdot \gamma C}{\gamma + C}} = 2\pi \sqrt{\frac{L\gamma}{1 + \frac{\gamma}{C}}}$$

und die Frequenz $\beta/2\pi$ wird dargestellt durch die Formel

$$\frac{\beta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi \sqrt{\frac{L\gamma}{1 + \frac{\gamma}{C}}}}$$

Wird die zweite Kugel des Funkenmikrometers mit der zweiten Belegung des Condensators verbunden, so sind die Schwingungen der beiden Zweige synchron für gleichen Radius beider Kugeln, und man braucht nur an die Vorgänge in einem Zweige zu denken. Die Capacität des Condensators C ist im allgemeinen verhältnismässig gross gegenüber derjenigen der Kugel γ , die höchstens wenige elektrostatische Einheiten beträgt, und deswegen erhält man annäherungsweise

$$T = 2\pi \sqrt{L\gamma} \quad \text{und} \quad \frac{\beta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi \sqrt{L\gamma}}$$

Wenn ziemlich grosse Kugeln im Funkenmikrometer benutzt werden, d. h. wenn die Capacität γ verhältnismässig gross gewählt wird, so erhält man eine etwas niedrige Frequenz, und der Formel (17) gemäss wird eine beträchtliche Potentialdifferenz für die Entladung erforderlich; bei der Entladung wird demzufolge das Potential der einen Kugel bedeutend herabgesetzt und das Potential der anderen bedeutend gesteigert, und die von den plötzlichen Potentialänderungen erregten Schwingungen werden besonders kräftig und der Funke

wird ein „guter Funke“ genannt. Wenn der Radius der Mikrometerkugel verkleinert wird, so wird ihre Capacität γ ebenfalls verkleinert, und die Schwingungsfrequenz wird dadurch erhöht. Demzufolge sinkt die zur Entladung nötige Potentialdifferenz und die davon in den beiden Zweigen hervorgebrachten Schwingungen werden schwächer; bei verhältnissmässig kleinem Radius der Mikrometerkugel werden die Funken „schlecht“.) Setzt man es fort, den Radius der Kugel, als die Capacität γ , zu verkleinern, so wächst die Frequenz mehr und mehr, und die zur Entladung nötige Potentialdifferenz wird nach der Formel (17) immer kleiner und kleiner; deswegen springen die Funken zuletzt beinahe continuirlich über, oder sie werden nur durch beinahe unendlich kleine Zwischenzeiten getrennt. Für das Auge erscheint die Entladung als ununterbrochen, und man hat eine stille Entladung. Wenn die stille Entladung somit aus einem beinahe continuirlich fortlaufenden Funkenstrom besteht, so kann man unter Umständen die Funkenstrecke als einen Leiter mit einem bestimmten Ohm'schen Widerstande betrachten, und die Möglichkeit sei deswegen nicht ausgeschlossen, dass dabei Schwingungen von verhältnissmässig grosser Schwingungsdauer durch die Funkenstrecke fortgepflanzt werden können; jedoch scheinen die in diesem Sinne gedeuteten Beobachtungen nicht einwurfsfrei und die Frage mag deswegen eine offene bleiben.

Einige Unregelmässigkeiten bei den Entladungen.

Die Frequenz oder die Zahl der Stösse, die gegen die dielektrische Wand pro Zeiteinheit anstossen und zurückprallen,

1) Die oben gegebene Darstellung weicht entschieden von der Hertz'schen Anschauung über den Oscillator ab; ich habe jedoch schon früher nachgewiesen, dass die Erscheinungen im Oscillator und Resonator ohne irgend welche Annahme aufgeklärt werden können. Eine endgültige Entscheidung erhält man erst, wenn man die Einwirkung des Dielektricums auf die Wellenlänge nachweisen kann. Wenn man z. B. die Funken in Alkohol schlagen lässt, so werden die Kugelcapacitäten den 25fachen Betrag erhalten, und deswegen muss die Wellenlänge etwa fünfmal grösser sein als die Wellenlänge, die mittels Funken in der Luft erreicht wird. Ich werde bald auf diesen Gegenstand zurückkommen und kann deswegen hier mir die Gründe meiner Abweichung von der Hertz'schen Anschauung ersparen.

kann nur bei andauernder Wirkung der Schwingungen uncorrectirt benutzt werden. Im allgemeinen verlaufen die Erscheinungen nicht so regelmässig, wie die oben dargestellten Gesetze erfordern. Wegen der Dämpfung werden die einzelnen Stösse sehr verschieden und ein folgender Stoss wirkt schwächer als ein vorangehender; eine häufige Erneuerung der Bewegung wird deswegen nötig, um einen regelmässigen Verlauf hervorzubringen. Andererseits kann man die Zahl der Stösse künstlicherweise verringern, wie es z. B. durch Blasen geschieht. Eine in der Technik häufig benutzte Methode, den Unterbrecher zu schützen, ist das Fortblasen des Funkens. Die Wirkungen des Blasens sind aus dem Obigen unmittelbar ersichtlich; die dielektrische Wand der Funkenstrecke wird dadurch verschoben; jeder Stoss trifft sozusagen stets auf einen neuen Punkt der Wand, oder die Zahl der Stösse, die denselben Teil der Wand treffen, wird verringert. Dies bewirkt somit eine scheinbare Verkleinerung der Frequenz und demzufolge eine entsprechende Erhöhung des zur Entladung nötigen Funkenpotentials. Wenn diese Erhöhung das Funkenpotential über den Wert des wirklich anwesenden Potentials steigen lässt, so bleibt die Entladung ganz aus, der Funken wird fortgeblasen.

Eine zuerst von Hrn. Jaumann vorgeführte Erscheinung, die in den letzten Jahren von Mehreren untersucht worden ist, ist die Verzögerung des Funkens. Die Ladung wird dabei zum Teil wie gewöhnlich mit einer Influenzmaschine bewerkstelligt; der zu ladende Conductor besteht aus einer Kugel eines Funkenmikrometers, der mit einer Platte eines Kohlrausch'schen Condensators mittels eines Leitungsdrahtes verbunden ist. Die Ladung wird dann durch Fortschieben der zur Erde abgeleiteten Condensatorplatte vollendet. Bei Benutzung dieser Versuchsanordnung hat Hr. Warburg Funkenpotentials erhalten, die bis siebenmal höher als die bei den üblichen elektrostatischen Entladungen waren. Offenbar können keine Schwingungen beim Fortschieben der Condensatorplatte entstehen, und die vorhandenen Schwingungen müssen somit von der ersten Ladung herrühren. Diese Schwingungen sind bei der Entladung entweder ganz vernichtet, oder stark gedämpft, und wenn dieses Verhältnis mit einer Abschwächung

der Frequenz gleichgestellt wird, so folgt aus dem Obigen, dass ein weit höheres Funkenpotential nötig wird, wenn die Entladung zu stande kommen soll.

Wenn eine stark gedämpfte Wellenbewegung, die nicht unterhalten wird, stattfindet, so erreicht die Potentialdifferenz ihren maximalen Wert während der ersten halben Schwingungsdauer oder beim ersten Stosse; die Entladung folgt meistens bei einem folgenden Stosse, weil sie offenbar von einer Gesamtwirkung der Stösse abhängt, und deswegen kann die dabei erreichte maximale Funkenlänge nicht ein Maass für die maximale Potentialdifferenz geben.

(Eingegangen 24. Februar 1901.)

6. Ueber die helle J-Fläche Jaumann's; von Arthur Korn.

Verbindet man zwei in eine evacuirt Röhre in nicht zu grosser Entfernung voneinander (1–3 cm) eingeschmolzene Elektroden beide mit dem negativen Pol einer Influenzmaschine oder eines Inductoriums, so erhält man, bei einem Drucke von ca. 0,3–0,7 mm, sobald in der Leitung durch die Funken der Influenzmaschine oder des Inductoriums Hertz'sche Schwingungen entstehen, zwischen den beiden Elektroden eine helle Fläche, deren Schnittlinien mit der Glaswand sich sehr scharf hellblau abheben; bei gleichen Zuleitungen der Elektroden stellt sich die Fläche symmetrisch zu denselben ein, und sie wandert bei Veränderung der Länge einer Zuleitung auf die eine oder andere Elektrode zu. Diese Erscheinung ist zuerst von Jaumann¹⁾ beobachtet und als eine Stütze seiner Theorie der longitudinalen Wellen in evacuirten Röhren angesehen worden.

Bei der Wiederholung dieser Versuche drängte sich mir die Frage auf: Kann man sich nicht zuerst, von weiteren theoretischen Speculationen ganz absehend, von der Erscheinung dadurch Rechenschaft ablegen, dass man annimmt, die negative Elektricität ströme von der stärker schwingenden Kathode leichter ab, als von der schwächer schwingenden? Wenn man sich auch hierfür noch weitere Erklärungen, wie z. B. eine Veränderung der Leitungsfähigkeit der Gase durch rasche elektrische Schwingungen oder die Jaumann'sche Erklärung, wird zurechtlegen müssen, so werden wir doch schon einen festen Halt gewonnen haben, wenn wir die gestellte Frage in bejahendem Sinne beantworten können, wie dies aus den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen hervorgehen wird, die ich teilweise in Gemeinschaft mit Hrn. O. v. Baeyer ausgeführt habe.

¹⁾ Am ausführlichsten: G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. 1898.

Zur Erzeugung der Hertz'schen Schwingungen bediente ich mich der Funken einer grossen Toepler'schen Influenzmaschine mit 60 rotirenden Scheiben, der negative Pol wurde entweder direct oder unter Einschaltung eines Condensators mit den beiden Elektroden des Recipienten verbunden. Um die Verkürzungen bez. Verlängerungen der Zuleitungen zu der einen oder anderen Elektrode leicht ausführen zu können, bediente ich mich ähnlich, wie Jaumann, vier paralleler über Kopfhöhe von einer Wand des Zimmers zur anderen gespannten Drähte mit Stegen, die durch Schnüre leicht längs der Drähte verschoben werden konnten.

Der Recipient blieb fortdauernd mit einer Fomm'schen Luftpumpe verbunden, an der zur Messung des Druckes noch ein MacLeod'sches Manometer angebracht war.

1. Für die ersten Versuche diente als Recipient die von Jaumann angegebene Form¹⁾, ein Cylinder mit aufgeschliffenen Spiegelglasplatten, die Elektroden, Zinkcylinder mit parallelen zu den Spiegelglasplatten senkrechten Axen. Bei gleichen Zuleitungen²⁾ der Elektroden stellt sich die helle Fläche (die helle *J*-Fläche Jaumann's) in die Symmetrieebene der beiden Elektroden ein; bei Veränderung der Zuleitung wanderte die Fläche im allgemeinen gegen die Elektrode mit längerer Zuleitung (Rechtläufigkeit der *J*-Fläche), wobei sich die Fläche gleichzeitig hyperboloidisch um die Elektrode mit längerer Zuleitung umbog. Nur bei 0,3—0,45 mm Druck konnte ich durch geeignete Wahl der Zuleitungen eine Umkehrung des Sinnes der Verschiebung (Rückläufigkeit der *J*-Fläche) erreichen, so, dass bei Verlängerung der Zuleitung einer Elektrode die *J*-Fläche scheinbar von derselben abgestossen wird. Unter 0,3 mm Druck wird die Erscheinung sehr rasch undeutlich. Es genügte im allgemeinen eine Verschiebung um ca. 20 cm in der Zuleitung zu einer der Elektroden, um die Fläche aus der Symmetriestellung völlig an die eine oder andere Elektrode heranzudrängen. Einen zweiten Durchgang der hellen *J*-Fläche durch das Feld zu erreichen, ist mir durch weitere Vergrösserung der Unsymmetrie nicht gelungen.

1) l. c. p. 940. Fig. 5.

2) Die Länge der Zuleitungen von dem Pol der Maschine zu den Elektroden.

2. Da das Vacuum in dem Jaumann'schen Recipienten nicht leicht constant zu erhalten ist und dadurch die Interpretation der Versuche sehr erschwert wird, verwandte ich später gewöhnliche Röhren (ca. 4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) mit zwei dünnen Aluminiumplatten (ca. 3 cm breit, 8 cm lang) als Elektroden; die Entfernung der beiden Elektroden betrug ca. 2 cm. Die Schnittlinie der hellen *J*-Fläche mit der Glaswand ist ganz ausserordentlich hell und scharf. Für die Verschiebung derselben zwischen den Enden¹⁾ der Elektroden ergibt sich die unter 1. beschriebene Erscheinung, über 0,45 mm Druck stets Rechtläufigkeit, zwischen 0,3 mm und 0,45 mm Druck Rechtläufigkeit oder Rückläufigkeit je nach Länge der Zuleitungen. Es zeigt sich nun aber, dass die Linie nicht in der ganzen Länge zwischen den Aluminiumplatten gleichmässig wandert, dass vielmehr die Linie nahe der Einschmelzungsstelle rascher oder auch manchmal langsamer wandert, als zwischen den Enden der Elektroden; ja ich habe in einzelnen Fällen erreichen können, dass, während die Linie zwischen den Enden der Elektroden gleichmässig von der einen Elektrode zur anderen wanderte, die Linie nahe der Einschmelzungsstelle zweimal zwischen den Elektroden hin- und herging.

3. Es lag nunmehr die Vermutung nahe, dass bei genügend langen Elektroden die Linie die Gestalt einer Sinuscurve haben und sich bei Veränderung der Zuleitungen wellenartig verschieben würde. Ich nahm daher schliesslich eine $1\frac{1}{2}$ m lange Röhre mit 1 m langen Aluminiumplatten als Elektroden, und die Vermutung hat sich völlig bestätigt. Bei gleichen Zuleitungen haben wir in der Mitte eine gerade Linie, bei unsymmetrischer Zuleitung eine Sinuslinie, die sich bei Veränderung der Zuleitungen wellenartig verschiebt; die Länge einer Welle (ca. 25 cm)²⁾ nimmt mit dem Drucke ab, ich habe im allgemeinen zwei ganze Wellen deutlich beobachten können,

1) d. h. den von der Einschmelzungsstelle am meisten entfernten Teilen der Elektroden.

2) In welcher Weise diese Länge von den übrigen besonderen Versuchsbedingungen abhängt, dafür habe ich bisher ein einfaches Gesetz nicht finden können.

gegen die Einschmelzungsstelle zu nimmt die Linie an Deutlichkeit ab.

Bei Anwendung des Inductoriums an Stelle der Influenzmaschine erhielt ich zwar stets die Linie sehr deutlich ausgebildet, aber stets eine gerade Linie, die sich bei Aenderung der Zuleitungen gleichmässig verschob.

Ganz besonders bei der grossen Röhre zeigte sich die Eigentümlichkeit, dass es nach dem ersten Evacuiren einer ziemlich lange andauernden Strahlung bedurfte, bis die Linie überhaupt erschien, und sie wurde mit der Zeit immer schärfer.

Im Anfange hatte ich die Enden der Elektroden durch einen aus Glasstäbchen gefertigten Halter in fester Entfernung gehalten, doch liess ich denselben später herausnehmen, da an demselben besondere Lichterscheinungen sich zeigten, sodass die Aluminiumplättchen in der vertical stehenden Röhre frei herabgingen. Durch leichte Schläge gegen die Röhre konnte man so die Enden der Elektroden bewegen, sodass sie sich bald voneinander entfernten, bald einander näher kamen, und man konnte hierbei bei unsymmetrischer Zuleitung ganz besonders gut eine wellenartige Verschiebung der hellen Linie beobachten.¹⁾ —

Mir scheint nun ganz besonders nach den unter 3. beschriebenen Versuchen für eine erste Klärung der Verhältnisse die einfache Vorstellung zweckmässig, dass sich die Hertz'schen Schwingungen in den Elektroden fortsetzen und dass die negative Elektrizität von den stärker schwingenden Stellen leichter abströmt, als von den schwächer schwingenden. Was in der gewöhnlichen Atmosphäre erst die ultravioletten, die Röntgen- und Becquerelstrahlen vermögen, das vermögen in dem zu 0,3—0,7 mm Druck evacuirten Raume bereits die gewöhnlichen Hertz'schen Schwingungen, wie sie von den Funken der Influenzmaschine erzeugt werden.

München, Physik. Institut der Universität, Februar 1901.

1) Der Grund der Verschiebung bei der Bewegung der Elektroden ist hier die Aenderung der Abstände der einzelnen Teile der beiden Elektroden.

(Eingegangen 4. März 1901.)

7. Die innere Reibung von Argon und ihre Aenderung mit der Temperatur¹⁾; von Hugo Schultze.

(Mitgeteilt aus dem Physikalischen Institut zu Halle a/S.)

(Hierzu Taf. I.)

Einleitung.

Lord Rayleigh bestimmte den *Reibungscoefficienten des Argons*²⁾, bezogen auf trockene atmosphärische Luft, bei gewöhnlicher Temperatur zu 1,21.³⁾

Sein Apparat bestand aus zwei durch eine enge Capillare von 1 m Länge verbundenen Gaspipetten mit Quecksilbermanometern; alle Apparateile in freier Luft. Beobachtet wurde unter Constanthaltung des Druckes mittels der Gaspipetten die Zeit, in der etwa 100 ccm des Gases bei geringem Ueberdruck aus einem der beiden getheilten cylindrischen Gasbehälter in den anderen übertraten.

Bei dieser Anordnung möchten die Temperaturschwankungen der in freier Luft befindlichen Capillare und der Messgefässe zu merklichen Fehlern Anlass geben. Auch wird die Druckmessung mit einfachen Quecksilbermanometern sowie die Volumenmessung des durchgetretenen Gases mittels der getheilten cylindrischen Glasgefässe keine grosse Genauigkeit bieten.

Es erscheint darnach eine neue Bestimmung des Reibungscoefficienten von Argon wünschenswert. Da überdies bei Argon, als einatomigem Gase, die Aenderung des Reibungscoefficienten mit der Temperatur von grösserem Interesse für die Gastheorie ist als sein Absolutwert, so habe ich auf Anregung und mit freundlicher Unterstützung des Hrn. Prof. Dr. Dorn im Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 die Reibung des Argons bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

1) Auszug aus einer Hallenser Dissertation (1901), in der über verschiedene Einzelheiten nähere Angaben zu finden sind.

2) Lord Rayleigh, Phil. Trans. 186 A. p. 187 ff. 1895.

3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 59. p. 206. 1896; Report of the British Association (Ipawich) p. 609. 1895.

Während meiner Untersuchung hat Lord Rayleigh, indem er $\eta_{\theta} = \eta_0 (1 + \alpha \theta)^n$ setzte, den Exponenten n zwischen 15° und 100° bestimmt, und zwar zu 0,815.¹⁾ Sein Argon war auf 1—2 Proc. rein. Da er mit fallendem Druck²⁾ und ohne Vorwärmeröhren an der Capillare arbeitet, bestehen Zweifel über die Temperatur des Gases.

In der vorliegenden Arbeit sind einerseits diese wie die oben angegebenen Fehlerquellen vermieden, andererseits ist der Temperaturcoefficient innerhalb weiterer Grenzen bestimmt worden.

I. Plan der Untersuchung.

Zur Bestimmung des Reibungscoefficienten wurde die Transpirationsmethode benutzt.

Der Apparat musste ein genaues Arbeiten mit einem geringen Volumen des Gases (etwa 400 ccm) gestatten, in sich geschlossen und symmetrisch zur Capillare angeordnet sein und eine genaue Constanthaltung des Druckes ermöglichen.

II. Beschreibung des Apparates.

Nach einer grossen Anzahl orientirender Vorversuche mit Luft, die mit einer einfacheren Anordnung angestellt wurden, erhielt der Apparat, in vielen Teilen unter Anlehnung an Breitenbach³⁾, die auf Tafel I in etwa $\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse dargestellte endgültige Form.

Als Gasbehälter dienen auf jeder Seite zwei kugelförmige Gefässe P , Q und P' , Q' , die durch eine Röhre R bez. R' von 4 cm Länge und 0,6 cm Weite miteinander verbunden sind. Die unteren Kugeln laufen je in eine Röhre von 0,6 cm lichter Weite aus, die sich in zwei die Hähne B und C bez. B' und C' tragende Zweige gabelt. Unterhalb der Hähne ist je ein Zweig capillar ausgezogen und dient zum Ablassen des Quecksilbers, von dem anderen, der sich etwa 30 cm nach unten erstreckt, führt je ein überspannener langer Gummischlauch zu den Quecksilberbehältern G und G' .

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 66. p. 74. 1900.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148. p. 203. 1873.

3) P. Breitenbach, Wied. Ann. 67. p. 803 ff. 1899.

Von diesen ist jeder an einem hölzernen Schlitten befestigt, der in einer senkrechten Holzführung gleitet. Ueber ihm befindet sich ein zweiter Schlitten, der nach Feststellung durch die Schraube *F* bez. *F'* vermittelt einer Messingschraube von 0,2 cm Ganghöhe und 17 cm Länge ein langsames Verschieben des unteren Schlittens ermöglicht.

Jede der beiden Kugeln *P* und *P'* läuft nach oben in eine 0,6 cm weite Röhre aus, die sich zuerst in eine etwa 50 cm lange, 0,4 cm weite, mehrfach gewundene Vorwärmeröhre und dann in ein 0,6 cm weites T-Stück mit dem Hahn *A* bez. *A'* fortsetzt. Die hahnlosen Schenkel der T-Stücke stehen durch eingekittete Bleirohre, die mit Aetzkali gefüllten Röhren *H* bez. *H'* und die Hähne *D* bez. *D'* mit den Manometern in Verbindung, die anderen Schenkel durch eingekittete Bleirohre mit den Vorwärmeröhren der Capillare.

Als Manometer wurden, da grosse Empfindlichkeit wünschenswert, bloss Wassermanometer aber wegen der Absorption des Argons durch Wasser nicht in Frage kommen konnten, *Quecksilberwassermanometer* verwandt. Zwei unten durch ein U-Rohr verbundene cylindrische Glasgefässe von $4\frac{1}{2}$ cm lichter Weite und 5 cm Höhe tragen, das rechte einen 2 m langen, 0,5 cm weiten, das linke einen 80 cm langen, 0,2 cm weiten Schenkel. Beide Gefässe waren zur Hälfte mit Quecksilber und die obere Hälfte des rechten Gefässes, sowie ein Teil des darüberliegenden Glasrohres mit durch Fluorescein schwach gefärbtem Wasser gefüllt, das bei steigendem Druck an einer Scala in die Höhe stieg. Jeder der mit Wasser gefüllten Schenkel stand oben durch ein eingekittetes Bleirohr mit einem etwa 1 m tiefer liegenden U-Rohr *K* bez. *K'* in Verbindung, das mit wassergetränkten Bimssteinstücken gefüllt war. Die Bimssteinstücke waren zuvor, um etwaige schweflige Säure zu entfernen, längere Zeit in destillirtem Wasser gekocht worden. Als Scalen dienten je zwei sorgfältig aneinander gesetzte Spiegelstreifen von 5 cm Breite und je 100 cm Länge, auf die nach Bunsen mittels Stangenzirkels von einem mit der Teilmaschine hergestellten Originalmaassstabe eine Millimetertheilung abgetragen war. An jedem Manometer waren in einigem Abstände übereinander zwei Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der Wassersäulen angebracht.

Geaicht wurden die Manometer in Intervallen von 5—10 cm der Teilung durch Vergleichen mit einem Quecksilbermanometer, dessen sehr nahe aneinanderliegenden Schenkel 1,5 cm lichte Weite hatten. Die Höhendifferenz der Kuppen wurde mittels des Kathetometers auf $\frac{1}{80}$ mm genau gemessen. Die abgelesenen Manometerstände erhielten eine Temperaturcorrection auf Grund einer besonders entwickelten Formel.

Die angegebenen Manometer gestatten ein sehr genaues Arbeiten.

1. Es steigt, wie auch praktisch durch Auftragen der Quecksilberdrucke und der entsprechenden Höhen auf Coordinaten nachgewiesen wurde, wegen der cylindrischen Form der Behälter und der Röhren die Wassersäule vollständig proportional dem Drucke, sodass man zwischen je zwei geaichten Stellen des Manometers ohne Beschränkung der Genauigkeit interpoliren kann.

2. Die mit ausgekochten Bimssteinstücken gefüllten U-Rohre an den Manometern verhindern, wie fortdauernde Beobachtungen bei den Versuchen mit Luft ergaben, merklich ein Verdunsten des Wassers, sodass man für jede Versuchsreihe mit Argon, die 3—4 Tage in Anspruch nahm, eine kurz vorher gemachte Graduirung ohne merklichen Fehler zu Grunde legen konnte.

3. Bei Versuchen mit Luft, wo man zu Beginn jedes Versuches durch Oeffnen der Manometer nach aussen die dem Druck des Barometers entsprechende Stellung der Wassersäule ablesen konnte, war es wegen der cylindrischen Form aller Teile möglich, die vor längerer Zeit für eine andere O-Lage gemachte Manometergraduirung auf die neue O-Lage zu transformiren.

Ist nämlich h die bei der Graduirung vorhandene, h_1 eine spätere O-Lage, so entspricht einer Angabe h' des Manometers, der für den O-Punkt h ein Quecksilberdruck P äquivalent ist, für den Nullpunkt h_1 ein Druck:

$$X = \frac{h' - h_1}{h' - h} P.$$

Die Gasbehälter P , P' und Q , Q' befanden sich, um während der Dauer eines Versuches möglichst constante Temperatur zu haben, je in einem doppelwandigen, mit Wasser ge-

füllten Kasten aus Messingblech. Dieser war umgeben von einem zweiten ebenfalls mit Wasser gefüllten Messingkasten, der das an jeden Behälter sich anschliessende Schlangenrohr umschloss. Zur Ablesung der in die inneren Kästen getauchten Thermometer waren Glasscheiben in den vorderen Wänden der Kästen angebracht.

An die Capillare schlossen sich an beiden Enden Vorwärmeröhrn von 0,4 cm lichter Weite. Sie waren auf der einen Seite zweimal, auf der anderen Seite dreimal gebogen und 100 bez. 150 cm lang. Zur Befestigung der Capillare samt den Vorwärmeröhrn waren die Enden der letzteren in zwei Durchbohrungen einer starken Messingscheibe mit Ueberwurfschrauben, die mit Asbest gedichtet wurden, eingesetzt. In einer dritten Durchbohrung der Messingscheibe befand sich, in derselben Weise befestigt, ein Thermometer.

Ausserdem trug die Messingscheibe auf der Peripherie drei Durchbohrungen, die über drei entsprechende Schrauben des Siedeapparates geschoben werden konnten. Dicht aufgesetzt wurde die Scheibe auf das Temperaturgefäss, indem nach Zwischenlegung eines Ringes aus Asbestpappe die zu den drei Schrauben gehörigen Schraubenmuttern fest aufgeschraubt wurden.

Zur Herstellung eines Wasserbades von 15° diente bei den Versuchen mit Luft ein einfacher Weissblechcylinder von 70 cm Höhe und 10 cm Weite. Die die Capillare tragende Messingscheibe, die etwas über 10 cm Durchmesser hatte, wurde auf den Rand des Gefässes aufgelegt.

Bei den Versuchen mit Argon bei gewöhnlicher Temperatur wurde, da nach Füllung des Apparates mit dem Gase ein Wechseln des Temperaturgefässes unmöglich war, der unten beschriebene Siedeapparat mit Wasser angefüllt.

Zur Herstellung der Temperaturbäder von 100° und 183° diente der auf Tafel I angegebene Siedeapparat aus hartgelötetem Kupferblech. Der untere Teil hat einen Durchmesser von 25 cm und eine Höhe von 10 cm. Der darüber befindliche doppelwandige Cylinder ist 60 cm hoch und innen 6 cm weit. Die Dämpfe strömen durch die Löcher bei *a* in den Mantel, verdichten sich im Rückflusskühler *b* und treten als Flüssigkeit durch die Röhre *c* in den inneren Raum des Apparates zurück.

Ueber den doppelwandigen Cylinder ist zur Verminderung der Wärmestrahlung ein innen mit Asbestpappe ausgekleideter, aussen hochglanzpolirter Messingcylinder geschoben.

Zum vollständigen Schutze der übrigen Apparatheile vor Wärmestrahlung diente der den Siedeapparat von drei Seiten umgebende, beiderseits mit Stanniol bekleidete Pappschild 8.

Um den Apparat evacuiren und mit Gas füllen zu können, setzt sich an den Hahn *E* ein T-Stück, dessen einer Schenkel durch Bleirohr und dickwandigen Gummischlauch mit dem Hahn *E'* und dessen anderer Schenkel durch eingekittetes Bleirohr mit der Quecksilberluftpumpe und dem Gasometer in Verbindung gebracht werden kann.

Um Anfang und Ende der Versuche zur genauen Zeitablesung zu markiren, diente eine gewöhnlicher Klingelapparat, dessen Schaltung aus Tafel I erhellt.

III. Vorbereitung des Apparates zu den Versuchen.

Alle Glasteile des Apparates wurden nach folgendem von der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* angegebenen Recept¹⁾ gereinigt:

1. Benzin, absoluter Alkohol (zur Beseitigung von Fett) in Perlen langsam durchgesaugt, 2. Königswasser, 3. übermangansaures Kali, 4. Wasser (längere Zeit), 5. trockene Luft (mittels Strahlpumpe mehrere Stunden) durchgesaugt.

Nach jeder der ersten Operationen wurde mit destillirtem Wasser gespült.

Die Capillare wurde nach Anschmelzen von kurzen Glasröhren an jeder Seite sorgfältig gereinigt und getrocknet; dann wurden die ebenso behandelten Vorwärmeröhren angeschmolzen. Das Glasblasen geschah durch ein Chlorcalciumrohr.

Die Glashähne wurden mittels einer Mischung von Wachs und Vaseline gedichtet.

An den Kittstellen wurde das Bleirohr, das sich gerade in das Glasrohr hineinschieben liess, mit Siegellack eingekittet und darüber Klebwachs fest angedrückt. Siegellack allein erhält leicht feine Sprünge, hält daher allein nicht dicht.

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. p. 143. 1896.

Der Apparat wurde durch längeres Stehenlassen bei Unterwie bei Ueberdruck auf die Dichtigkeit aller Teile geprüft. Nachdem solche erreicht war, wurde der Apparat zuerst durch mehrmaliges Einsaugen trockener Luft durch Heben und Senken der Quecksilberbirnen, dann im Laufe der Versuche verschiedentlich durch Auspumpen mit der Geissler'schen Quecksilberpumpe und langsames Wiedereinlassen trockener Luft getrocknet.

Zwei mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd gefüllte Trockentröhen mit davorgelegtem Watterohr befanden sich während der Versuche mit Luft beständig vor dem freien Schenkel des T-Stückes unter *E*.

Die Prüfung auf Dichtigkeit wurde im Laufe der Untersuchungen verschiedentlich wiederholt.

Die Manometer wurden, abgesehen von mehreren Graduirungen bei den Vorversuchen zur Feststellung der Genauigkeit der Manometerangaben, einmal zu Anfang und einmal während der Versuche mit Luft, sowie je einmal vor den beiden Versuchsreihen mit Argon graduirt.

Die Angaben des Quecksilbermanometers wurden auf 0° reducirt. Die Barometerablesungen wurden corrigirt. Zur Zeitmessung diente bei den Versuchen mit Luft ein Fünftelsekunden zeigender, durch Vergleichen mit einer Normalpendeluhr geachteter *Chronograph*, bei den Versuchen mit Argon ein halbe Secunden schlagender *Chronometer*.

Die *Thermometer* für gewöhnliche Temperaturen, mit Ausnahme der an den Manometern angebrachten, bei denen es nur auf relative Angaben zu den Ablesungen bei den Graduirungen ankam, und bei denen grosse Genauigkeit nicht erforderlich war, wurden im Wasserbade mit dem hier calibrirten *Normalthermometer des Institutes* verglichen.

Die Siedetemperatur des Wassers wurde bei den Versuchen mit Luft aus dem Barometerstand bestimmt.

Bei den Versuchen mit Argon wurde der Siedepunkt des Wassers an einem Thermometer abgelesen, dessen Siedepunkt kurz vorher mittels der Cavendishröhre aus dem Barometerstand ermittelt war.

Die Siedetemperatur des Anilins wurde an zwei in der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt* geachteten Stabthermometern abgelesen.

IV. Ausmessung der Capillare.

Zu den endgültigen Messungen wurde durch Calibriren mit Quecksilberfäden und mikroskopische Messungen aus einer Anzahl von Capillaren ein etwa 55 cm langes Stück einer sehr engen Capillare von ziemlich gleichmässigem Caliber und kreisförmigem Querschnitt ausgewählt.

Die Capillare erhielt, um später ohne Aenderung ihrer Dimensionen die Vorwärmeröhrchen ansetzen zu können, an jedem Ende ein etwa 6 cm langes Stück 0,4 cm weites Glasrohr angeschmolzen.

Die Ausmessung geschah nach folgendem Gesichtspunkte. Bei gleichmässigem Caliber würde der Quotient L/R^4 dem „Reibungswiderstand“ entsprechen, falls L die Länge, R den Radius der Capillare bedeutet. Bei ungleichmässigem Caliber ist statt dessen zu setzen $\sum l/r^4$, wenn man nämlich annimmt, dass für die kleine Länge l der Radius r , merklich constant ist. Der reciproke Wert des „Reibungswiderstandes“ ergibt das in der Formel für den Reibungscoefficienten vorkommende R^4/L .

Nicht weit von den beiden Schmelzstellen wurden auf der Capillare mit Flusssäure die Marken I und II eingätzt, deren Entfernung mittels horizontal gelegten Kathetometers unter Vergleichung mit einem von dem *Normal-Aichamt* von Millimeter zu Millimeter geachteten Normalmaassstab aus Messing mit eingelegter Silberteilung mikroskopisch bestimmt wurde. Die Temperatur des Maassstabes wurde an einem daneben gelegten corrigirten Thermometer abgelesen.

Sodann wurde die Capillare ebenfalls mit horizontal gelegtem Kathetometer unter steter Controle der Temperatur mittels eines Quecksilberfadens von nicht ganz 2 cm Länge von 2 zu 2 cm calibriert. Die Marken I und II lagen innerhalb des calibrierten Theiles; die Lage der Marke II wurde mit abgelesen.

Nach Reduction der Längen des Calibrirungsfadens auf ein und dieselbe Temperatur wurde die Calibrirung mit Angabe der Marke II auf Millimeterpapier aufgetragen. Die reducirten Längen des Fadens an den einzelnen Stellen waren:

1,919	1,922	1,929	1,929	1,922
1,933	1,954	1,967	1,969	1,965
1,966	1,956	1,948	1,952	1,950
1,943	1,932	1,921	1,920	1,918
1,917	1,915	1,919	1,923	1,918
1,916				

Die Capillare wurde dann zweimal mittels eines möglichst langen Quecksilberfadens, dessen Lage auf Marke II bezogen wurde, ausgewogen.

Die Längenmessungen wurden unter den angegebenen Maassregeln vorgenommen, die Menisken berücksichtigt (Formel vgl. unten).

Die Masse jedes Quecksilberfadens wurde durch Doppelwägungen, zur Controle zum Teil an zwei Waagen, unter Berücksichtigung des Luftauftriebes im geschlossenen Wägegias bestimmt. Die *O*-Lagen wurden vor und nach jeder Wägung bestimmt, das Wägegias vor jeder Wägung mit einem Leinentuch gut abgerieben und zur Zerstörung etwaiger elektrischer Ladungen leicht durch eine Spiritusflamme gezogen. Angegriffen wurde das Wägegias, um Niederschlag von Feuchtigkeit zu vermeiden, mit Lederhandschuhen. Nach jedem Oeffnen des Waagekastens wurde mit den Beobachtungen einige Minuten gewartet.

So erhielt man für zwei genau bestimmte Stücke der Capillare einen mittleren Radius nach der Formel

$$r = \sqrt{\frac{1}{\pi[l - \frac{1}{2}(h + h')]} \left[m(1 + 0,000181 t) 0,07355 - \pi \frac{h^3 - h'^3}{6} \right]},$$

wo h und h' die Höhe der Menisken, l die Länge, m die Masse, t die Temperatur des Quecksilberfadens bedeutet.

Von jeder Auswägung wurde die Länge des Quecksilberfadens, vermindert um $\frac{1}{3}$ der Höhe des Meniskus an jedem Ende, in die Calibrirung eingetragen, sie möge mit L bezeichnet werden. l_1, l_2, \dots, l_n seien die hintereinander abgelesenen Längen des Calibrirungsfadens, der, wie schon erwähnt, im Mittel um je $\lambda = 2$ cm verschoben wurde. Sind q_1, q_2, \dots, q_n die mittleren Querschnitte der den Fäden l_1, l_2, \dots, l_n entsprechenden, λ cm langen Stücke der Capillare, so müssen,

da das Volumen v des Calibrirungsfadens bei ein und derselben Temperatur constant ist, die Gleichungen bestehen:

$$(1) \quad v = l_1 q_1 = l_2 q_2 = \dots = l_n q_n,$$

woraus

$$(2) \quad q_1 = \frac{v}{l_1}, \quad q_2 = \frac{v}{l_2}, \quad \dots \quad q_n = \frac{v}{l_n}.$$

L umfasse ausser den zu $l_v, l_{v+1}, \dots, l_\mu$ gehörigen λ , die Teile λ_{v-1} und $\lambda_{\mu+1}$ der zu l_{v-1} und $l_{\mu+1}$ gehörigen λ , dann ist das Volumen des zur Auswägung benutzen Quecksilberfadens

$$V = r^2 \pi L = \lambda_{v-1} q_{v-1} + \lambda q_v + \dots + \lambda q_\mu + \lambda_{\mu+1} q_{\mu+1},$$

woraus unter Benutzung der Gleichungen (2) folgt:

$$(3) \quad V = v \left[\frac{\lambda_{v-1}}{l_{v-1}} + \frac{\lambda}{l_v} + \frac{\lambda}{l_{v+1}} + \dots + \frac{\lambda}{l_\mu} + \frac{\lambda_{\mu+1}}{l_{\mu+1}} \right].$$

Hieraus ist v berechenbar. Es ergab sich im Mittel

$$v = 0,00034770 \pm 9 \text{ ccm.}$$

Mit Benutzung von v folgt weiter

$$q_1 = \frac{v}{l_1}, \quad q_2 = \frac{v}{l_2}, \quad \dots \quad q_n = \frac{v}{l_n}$$

und, indem

$$(4) \quad q_1 = r_1^2 \pi, \quad q_2 = r_2^2 \pi, \quad \dots \quad q_n = r_n^2 \pi,$$

die Radien r_1, r_2, \dots, r_n für die verschiedenen Caliberintervalle

Für den „Reibungswiderstand“ folgt zunächst für das Stück der Capillare zwischen den beiden Marken:

$$\frac{\lambda_1}{r_1^4} + \frac{\lambda}{r_2^4} + \frac{\lambda}{r_3^4} + \dots + \frac{\lambda}{r_{n-1}^4} + \frac{\lambda_n}{r_n^4},$$

wo λ_1 und λ_n die analoge Bedeutung für die Marken I und II haben, wie in (3) λ_{v-1} und $\lambda_{\mu+1}$ für die Enden des Quecksilberfadens. Die Summe der angegebenen Terme ist:

$$157969 \cdot 10^5.$$

Die Stücke ausserhalb der Marken wurden auf der Teilmaschine mittels Mikroskopes mit Ocularschraubenmikrometer ausgemessen. Das Fadenkreuz des Oculars wurde auf die Marke I bez. II eingestellt, der Schlitten der Teilmaschine um je $\Delta = 0,02 \text{ cm}$ verschoben und am Ende jeder Verschiebung der scheinbare Durchmesser, d_1, d_2, \dots, d_n , in Scalenteilen des

Ocularmikrometers ausgemessen. Die wirklichen Durchmesser sind dann

$$\frac{1}{N} d_1, \frac{1}{N} d_2, \dots \frac{1}{N} d_n,$$

falls N den Brechungsindex des Glases bedeutet und das Verhältnis des äusseren Durchmessers der Capillare zum inneren nicht kleiner ist als N . Da diese letzte Bedingung für die ausgemessenen Stücke sicher erfüllt war, so verhält sich einfach

$$\frac{d_1}{d_s} = \frac{r_1}{\varrho_s},$$

woraus

$$(5) \quad \varrho_s = \frac{d_s}{d_1} r_1.$$

r_1 ist aber durch die Länge des Calibrirungsfadens in der Gegend der Marke I bez. II durch die Gleichungen (2) und (4) angenähert bestimmt, unter der Annahme nämlich, dass für diese kleine Länge das Caliber der Capillare gleichmässig ist. Damit bekommen wir die einzelnen ϱ_s in absolutem Maass und daraus für jedes Ende der Capillaren eine Reihe von Termen

$$\frac{\Delta}{\varrho_1^4}, \frac{\Delta}{\varrho_2^4}, \dots \frac{\Delta}{\varrho_s^4}, \dots \frac{\Delta}{\varrho_n^4}.$$

Die Summe dieser Terme ist jenseits von Marke I

$$1061 \cdot 10^5$$

und jenseits von Marke II

$$833 \cdot 10^5$$

Addirt man diese Summen zu dem vorher bestimmten „Reibungswiderstand“ zwischen den Marken, so ergibt sich der „Reibungswiderstand“

$$\frac{L}{R^4} = 159863 \cdot 10^5$$

für die ganze Capillare, woraus das gesuchte R^4/L bestimmt ist.

Zu bemerken ist, dass die Capillare jenseits der beiden Marken zunächst cylindrisch blieb; die Summe der Terme Δ/ϱ^4 von der Stelle an, wo die kegelförmige Erweiterung eintrat, war für beide Enden zusammen

$$418 \cdot 10^5,$$

also $\frac{1}{383}$ vom ganzen „Reibungswiderstand“.

Die Rechnung ergab:

$$\log \frac{R^4}{L} = 0,79675 - 11$$

für eine mittlere Temperatur der Capillare von $14,0^\circ$.

Bei den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur ist deshalb die Correction wegen Ausdehnung des Glases ohne Bedeutung, bei den Versuchen bei höheren Temperaturen ist die Correction angebracht. Der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases wurde nach Dulong und Petit gesetzt:

$$3\alpha = 0,000025 \text{ von } 0^\circ \text{ bis } 100^\circ$$

$$3\alpha = 0,000027 \text{ von } 100^\circ \text{ bis } 200^\circ.$$

Setzt man die Gesamtlänge der Capillare gleich dem Abstände L der Marken, vermehrt um die Summe sämtlicher A , d. i.

$$L = 52,541 \text{ cm,}$$

so bekommt man aus R^4/L den mittleren Radius für die ganze Capillare:

$$R = 0,0075717 \text{ cm.}$$

Nach O. E. Meyers¹⁾ Versuchen soll mindestens

$$\frac{L}{2R} = \frac{3000}{1}$$

sein, damit das Poiseuille'sche Gesetz für Gase sicher gilt. Im vorliegenden Falle ist

$$\frac{L}{2R} = 3469,6.$$

V. Ausführung der Versuche.

Der Apparat wurde mit Luft bez. Argon so gefüllt, dass bei Atmosphärendruck der Spiegel des Sperrquecksilbers auf der einen Seite im unteren Teile der Kugel Q bez. Q' , auf der anderen Seite etwa in der Mitte der Kugeln Q' bez. Q stand. Dann wurden die Hähne E und E' geschlossen. Nachdem der Apparat einige Zeit zur Erlangung einer constanten Temperatur stehen gelassen war, begannen die Versuche. Der Hahn A bez. A' , je nachdem das Gas von der rechten Seite des Apparates zur linken oder umgekehrt gedrückt werden

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148. p. 44. 1873.

sollte, wurde geschlossen und durch Heben der Quecksilberbehälter G und G' auf jeder Seite Druck gegeben, und zwar auf der Seite, wo der Hahn A bez. A' geschlossen war, ein Druck etwas höher als der gewünschte, auf der anderen etwas niedriger als der gewünschte. Das Sperrquecksilber füllte dann die Kugeln Q und Q' fast an. Die Druckdifferenz war bei allen Versuchen ziemlich constant gleich 8 cm Quecksilber. Nachdem das Temperaturbad für die Capillare hergestellt und das Wasser in den Temperatürkästen der Gasbehälter durch Durchblasen von Luft mittels Gummigebläses auf gleichmässige Temperatur gebracht war, wurde der Hahn A bez. A' geöffnet; der Druck auf der A bez. A' entsprechenden Seite fiel, der auf der anderen stieg allmählich. Sobald der gewünschte Druck auf jeder Seite erreicht war, wurde er durch Heben bez. Senken der Füllkugeln mittels der Messingschrauben constant gehalten, was sich sehr genau ausführen liess, weil das Gas durch die sehr enge Capillare schon bei niederer Temperatur äusserst langsam strömte. Der Beginn des Klingelns bezeichnete bei richtiger Schaltung den Augenblick, wo der Spiegel des Sperrquecksilbers den Contact p_3 bez. p'_3 erreichte und damit den Beginn des Versuches. Mit diesem Moment wurde der Chronograph in Gang gesetzt oder später, bei Verwendung des Chronometers, der damit zusammenfallende halbe Secundenschlag gemerkt, was bei lautem Zählen der halben Secunden vom zweiten Beobachter leicht controlirt werden konnte. Nach Verlauf von 15—20 Min., später von 40—70 Min. wurde unter Hemmung des Chronographen, oder später bei einem bestimmten Secundenschlag des Chronometers der Hahn B bez. B' geschlossen und damit der Versuch beendet. Bei entsprechender Stellung der Umschalter zeigte das Aufhören des Klingelns die erfolgte Unterbrechung an.

Das in P bez. P' eingetretene Quecksilber wurde durch Oeffnen des Hahnes C bez. C' in ein Wägegglas abgelassen und gewogen. Den Zeitpunkt, wo der Contact p_3 bez. p'_3 vom Quecksilber verlassen wurde, gab wieder der Klingelapparat an.

Die Temperaturen an den Manometern und die Temperaturen der Temperaturbäder wurden zu Anfang und zu Ende jedes Versuches, die des Siedeapparates von 5 zu 5 Min. abgelesen.

Der Barometerstand wurde sofort nach jedem Versuch bestimmt.

Mit Ausnahme der ersten Versuche mit Luft, wurde das im Apparat befindliche Gas abwechselnd von einer Seite zur anderen gedrückt.

Die Constanthaltung des Druckes auf der einen Seite wurde vom Institutsmechaniker Hrn. Böckel, bei einigen Versuchen von Hrn. cand. math. Lindemann besorgt.

VI. Theorie und Berechnung der Versuche.

Für die Strömung eines Gases durch Capillarröhren findet O. E. Meyer¹⁾ aus den Stokes'schen Gleichungen die angenäherte Formel:

$$V_1 = \pi t \frac{p_1'^2 - p_2'^2}{2 \cdot 8 \cdot L \eta p_1'} R^4 \left[1 + \frac{4 \zeta}{R} \right],$$

worin p_1' den Druck am Anfang der Röhre, V_1 das unter diesem Drucke gemessene durchgeströmte Volumen, p_2' den Druck am Ende der Röhre, R den Radius, L die Länge der Capillare, t die Strömungszeit, η den Reibungscoefficienten und ζ den Gleitungscoefficienten bedeutet.

Hieraus ergibt sich der Reibungscoefficient:

$$\eta = \pi t \frac{p_1'^2 - p_2'^2}{2 \cdot 8 \cdot L V_1 p_1'} R^4 \left[1 + \frac{4 \zeta}{R} \right].$$

Für die vorliegende Versuchsanordnung ist p_1' gleich dem Barometerstand P vermehrt um den Manometerdruck p_1 und ebenso $p_2' = P + p_2$, also:

$$\eta = \pi t \frac{p_1 (2P + p_1) - p_2 (2P + p_2)}{2 (P + p_1)} \frac{R^4}{8 V_1 L} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R} \right).$$

Ist die Temperatur des betreffenden Gasbehälters, bei der V_1 gemessen wird, T , die der Capillare T' , so ist vorstehender Ausdruck zu multipliciren mit

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha T'}.$$

Um η im absoluten Maasse zu erhalten, hat man t in Secunden, R und L in Centimetern auszudrücken. Die auf 0°

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. p. 263ff. 1866.

reducirten Quecksilberdrucke P, p_1, p_2 sind in Dynen/qcm umzurechnen. Es ist also zu setzen

$$p = Q h g,$$

wo $Q = 13,5957$ das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° , h die Höhe der betreffenden Quecksilbersäule in Centimetern bei 0° , $g = 981,14$ die Schwerebeschleunigung für Halle bedeutet.

V_1 ist in Cubikcentimetern auszudrücken; da es durch Quecksilber von der Temperatur T ausgemessen ist, so ist:

$$V_1 = \frac{M(1 + 0,000181 T)}{13,5957},$$

wo M die in Gramm ausgedrückte Masse des Quecksilbers ist.

Für die vorliegende Versuchsanordnung gilt also die Formel:

$$\eta_{\text{abs.}} = \pi t \frac{[p_1(2P + p_1) - p_2(2P + p_2)] g 13,5957}{2(P + p_1)} \cdot \frac{R^4 13,5957}{L^8 M(1 + 0,000181 T)} \frac{(1 + \alpha T)}{(1 + \alpha T')} \left(1 + \frac{4\zeta}{R}\right).$$

Für Luft wurde als Gleitungscoefficient bei Zimmertemperatur der von Kundt und Warburg¹⁾ aus Schwingungsbeobachtungen gefundene Wert:

$$\zeta_p = 0,00001 \frac{760}{p} \text{ cm}$$

benutzt; bei 100 und 183° wurden die von Breitenbach²⁾ bestimmten angenäherten Werte:

$$\zeta_p = 0,000013 \frac{760}{p} \text{ cm bei } 99,15^\circ,$$

$$\zeta_p = 0,000012 \frac{760}{p} \text{ cm bei } 182,4^\circ$$

angesetzt.

Für Argon, dessen Gleitungscoefficient noch nicht bestimmt ist, wurde die moleculare Weglänge L , die theoretisch gleich ζ ist, in Rechnung gesetzt.

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 337 ff. u. p. 525 ff. 1875.

2) P. Breitenbach, Wied. Ann. 67. p. 826. 1899.

Sie ergibt sich aus den Formeln der kinetischen Gastheorie:

$$\eta_0 = 0,28531 \rho G L^3),$$

$$G^2 = 3p \frac{1}{\rho} \frac{1}{q};$$

für Argon II, wo $\rho = 0,0017787$ und η_0 . (ohne Berücksichtigung der Gleitung) gleich $2104 \cdot 10^{-7}$, zu

$$L = 0,000010 \text{ cm.}$$

Für Argon I, wo L um weniger als 1 Proc. grösser ist, wurde derselbe Wert angesetzt.

Bei der Correction für die Gleitung wurde der mittlere Druck p in der Capillare nach Warburg³⁾ mittels der Annäherungsformel bestimmt:

$$p = \frac{P_0}{1 + \frac{P_0 - p_0}{P_0}},$$

wo $p_0 = P + p_1$ bez. $P + p_2$ und $P_0 = P + p_2$ bez. $P + p_1$ die Drucke an den Enden der Capillare bedeuten.

Aus den einzelnen Versuchen wurde im Folgenden der Coefficient η' ohne Berücksichtigung der Gleitung berechnet.

An dem Mittelwert η' jeder Versuchsreihe wurde dann die Correction wegen des Gleitungscoefficienten angebracht:

$$\eta = \eta' \left(1 + \frac{4\zeta_p}{R} \right).$$

Als Drucke an den Enden der Capillare wurden die Mittelwerte der in jeder Versuchsreihe vorkommenden $P + p_1$ bez. $P + p_2$ angesetzt, was ohne weiteres geschehen konnte, weil die $P + p_1$ bez. $P + p_2$ untereinander nur wenig verschieden waren.

VII. Versuche mit atmosphärischer Luft.

In folgender Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der Versuche mit Luft. In der ersten Columnne ist angegeben, ob die Luft von rechts nach links (R), oder von links nach rechts (L) durch den Apparat gedrückt worden ist. Im ersten Falle

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 189 u. 56. 1899.

2) l. c. p. 24 u. 25.

3) E. Warburg, Pogg. Ann. 159. p. 400. 1876.

gelten die Ueberdrucke p_1 und p_2 , im zweiten Falle (p_2) und (p_1). P ist der corrigirte Barometerstand, T' und T sind die corrigirten Temperaturen der Capillare und des betreffenden Gasbehälters; t ist die (eventuell corrigirte) Zeit in Secunden, M ist die Masse der dem verdrängten Luftvolumen äquivalenten Quecksilbermenge bei T^0 . In den beiden letzten Columnen stehen die Werte der mit 10^7 multiplicirten Reibungscoefficienten, $\eta' 10^7$ ohne, $\eta 10^7$ mit Berücksichtigung der Gleitung.

Die Versuche bei $15,0^0$ zeigen wegen zu kurzer Beobachtungszeit mehrfach eine mittlere Abweichung von über $\frac{1}{2}$ Proc. Der Mittelwert wird wegen der grossen Anzahl der Versuche doch merklich richtig sein.

Die Luft war durch den in den Trockenröhren vor E befindlichen Natronkalk von Kohlensäure befreit. (Vgl. Tabelle p. 157.)

VIII. Darstellung von Argon.

Das Argon wurde bis auf eine letzte Operation im wesentlichen nach der von Ramsay und Travers¹⁾ gegebenen Methode dargestellt.

„Die Absorption des Sauerstoffs und Stickstoffs wurde in drei Stufen ausgeführt. In der ersten wurde der Sauerstoff durch metallisches Kupfer entfernt; in der zweiten wurde der Stickstoff zweimal über metallisches Magnesium geführt; in der dritten wurde das nun an Argon reiche Gas durch Ueberleiten über eine rotglühende Mischung von Magnesium und wasserfreiem Kalk von den Resten des Stickstoffs und durch rotglühendes Kupferoxyd von Wasserstoff befreit.“

Es wurden zwei Portionen Argon dargestellt.

Eine wesentliche Abänderung gegen Ramsay und Travers wurde bei der II. Argondarstellung in der dritten Stufe eingeführt. Um eine vollständige Absorption des Stickstoffs sicher zu erreichen, wurde eine Anordnung getroffen, die gestattete, das Argon mit Hülfe zweier Gaspipetten mehrmals in gleichem Sinne durch den Apparat zu treiben.

Es wurde zu diesem Zwecke ein Glasröhrensystem mit den Hähnen n , n' , v und v' in der in der Fig. 1 angegebenen Weise in den Apparat eingeschaltet. Wird das Gas von Gas-

1) W. Ramsay u. M. W. Travers, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 241 ff. 1899.

	T'	T	$P_1 (P_2)$	$P_2 (P_1)$	P	t	M	$\eta' 10^7$	$\eta 10^7$
R	15,0	13,6	2,971	10,994	75,296	924,4	173,85	1799	—
R	15,0	13,7	2,970	10,993	75,296	920,2	172,80	1802	—
R	15,0	14,0	2,970	10,998	74,838	924,8	173,54	1802	—
L	15,0	13,6	2,953	10,939	74,911	927,2	174,39	1790	—
L	15,0	11,7	2,954	10,947	75,183	922,9	172,80	1794	—
L	15,0	12,1	2,950	10,948	75,443	922,6	171,36	1807	—
L	15,0	13,2	2,943	10,947	75,847	924,6	172,83	1804	—
R	15,0	13,5	2,979	10,995	74,912	924,9	172,79	1808	—
L	15,0	14,3	2,945	10,944	74,648	908,8	170,19	1805	—
R	15,0	14,8	2,979	10,992	75,414	929,3	174,74	1804	—
L	15,0	14,9	2,953	10,940	75,414	926,6	172,98	1812	—
L	15,0	15,8	2,944	10,946	75,072	923,3	173,53	1808	—
L	15,0	11,8	2,956	10,953	75,083	908,9	169,65	1796	—
R	15,0	11,9	2,990	10,996	75,331	920,2	171,91	1797	—
L	15,0	12,3	2,946	10,995	74,986	908,3	169,44	1802	—
	15,0	—	2,960	10,965	75,178	—	—	1802	1811 ¹⁾
R	99,8	15,9	2,972	10,980	75,513	2882,3	346,59	2190	—
L	99,8	16,3	2,944	10,937	75,430	3001,1	360,75	2190	—
R	99,8	16,4	2,974	10,979	75,514	3001,6	359,32	2203	—
L	99,5	19,4	2,931	10,925	74,755	3001,1	363,90	2194	—
R	99,5	20,2	2,966	10,960	74,659	3002,3	365,64	2190	—
	99,7	—	2,957	10,956	75,174	—	—	2193	2208
R	182,7	20,3	2,976	10,961	75,057	3601,8	308,29	2551	—
L	182,6	20,0	2,929	10,936	74,952	3602,3	308,52	2554	—
R	183,2	19,6	2,977	10,962	75,232	3602,1	306,27	2560	—
L	183,2	20,3	2,930	10,930	74,965	3601,6	308,10	2554	—
	182,9	—	2,953	10,947	75,052	—	—	2555	2571

1) Nach Breitenbach's Bestimmung (Wied. Ann. 67. p. 813. 1899) ist, falls die Gleitung berücksichtigt wird:

$$\eta_{150} = 1816 \cdot 10^{-7}.$$

Der von Breitenbach bestimmte Reibungscoefficient ist also etwa $\frac{1}{4}$ Proc. grösser als der von mir bestimmte. Vielleicht findet diese Abweichung bei Breitenbach eine Erklärung in der durch die Krümmung der Capillare verursachten Deformation, die, wenn auch durch Messungen mit Quecksilberfäden nicht merklich nachweisbar, doch den „Reibungswiderstand“ L/R^4 vergrössert haben mag; Breitenbach würde darnach R^4/L etwas zu gross angesetzt haben.

pipette I nach II gedrückt, so werden die Hähne n und n' geöffnet, v und v' geschlossen, wird das Gas von II nach I gedrückt, so werden v und v' geöffnet und n und n' geschlossen. Das Gas strömt dann beide Male in der Pfeilrichtung durch den Absorptionsapparat.

Um die letzten Spuren von Stickstoff, besonders aber etwaige Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff aus dem Argon

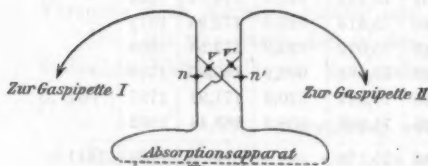


Fig. 1.

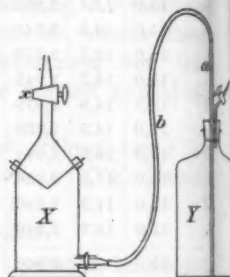


Fig. 2.

zu entfernen, wurde dieses nach Zusatz von reinem Sauerstoff in der in der Fig. 2 angegebenen Funkflasche gefunkt.

Als Sperrflüssigkeit wurde nach Hempel¹⁾ eine Aetzkalkilösung von 120 Gewichtsteilen Aetzkali (das Aetzkali *nicht* mit Alkohol gereinigt²⁾) und 80 Gewichtsteilen destilliertem Wasser benutzt.

a) Erste Darstellung von Argon.

Aus der Lösung wurden vor Beginn der Operationen durch Evacuiren der darüber befindlichen Luft etwa absorbierte Gase ausgetrieben. Sodann wurde die in der Fig. 2 gegebene Anordnung hergestellt (a ist ein Glasrohr, b ein Kautschukschlauch) und durch Heben des Behälters Y die Funkflasche X bis zum Hahn x mit der Aetzkalkilösung gefüllt. Nachdem das über dem Hahn befindliche Glasrohr mit destilliertem Wasser angefüllt war, wurde eine Portion reinen Sauerstoffs durch den Hahn x in die Flasche gedrückt.

Hierauf wurde das Argon aus der Gaspipette in die Funkflasche übergefüllt. Sämtliche Verbindungen wurden hierbei

1) W. Hempel, Gasanalyse, II. Aufl. p. 133.

2) l. c.

mit destillirtem Wasser angefüllt, sodass nur ein Minimum Luft in den Apparat kommen konnte.

Das Gasgemisch wurde an drei Tagen mittels Inductors für 60 cm Schlagweite mit Turbinenunterbrecher im ganzen etwa 9 Stunden bei $4\frac{1}{3}$ Amp. im Primärkreis gefunkt.

Der Sauerstoff wurde dann nach Zusatz von 20 g Pyrogallol in 60 g destillirtem Wasser zu der in der Funkflasche befindlichen Kalilauge durch 3minütiges kräftiges Schütteln entfernt¹⁾ und das übrig bleibende Argon sofort in den Reibungsapparat gebracht (vgl. unten).

b) Zweite Darstellung von Argon.

Da Kalilauge, falls sie mit Luft in Berührung kommt, vielleicht etwas Stickstoff absorbiert und dieser dann unvermeidlich in kleinen Mengen in das darüber befindliche Argon übertritt, was bei der ersten Darstellung des Gases in der That geschehen war, wurde nach Entfernung absorbirter Gase aus derselben durch Evacuiren des darüber befindlichen Raumes längere Zeit ein starker Sauerstoffstrom hindurchgeleitet und in der Folge dafür gesorgt, dass die Lauge nur mit Sauerstoff in Berührung kam. Die Funkflasche wurde deshalb vor Füllung mit der Aetzkaliösung mit Sauerstoff, der, durch die untere Oeffnung eintretend, die Luft durch den Hahn hinaustrieb, längere Zeit behandelt.

Die Einbringung von reinem Sauerstoff in die Funkflasche geschah in der oben angegebenen Weise.

Zur Ueberfüllung des Argons aus der Gaspipette in die Funkflasche wurden der Capillaransatz der Gaspipette und die über dem Hahn *x* befindliche Glasröhre der Funkflasche mittels zweier dickwandiger Schlauchstücke und eines T-Stückes, das durch einen Hahn mit der Toeplerpumpe in Verbindung stand, miteinander verbunden. Nach Evacuierung der Zuleitungen wurde der Hahn am T-Stück geschlossen und das Gas aus der Pipette in den Funkapparat hinüber gedrückt.

Das Glasstück über dem Hahn *x* war während des Funkens mit destillirtem, ausgekochtem Wasser angefüllt.

Gefunkt wurde etwa 7 Stunden bei $4\frac{1}{3}$ Amp. im Primärkreis.

1) W. Hempel, l. c.

Die Pyrogallollösung hatte vor der Benutzung längere Zeit unter dem Recipienten einer Luftpumpe gestanden.

Nach Absorption des Sauerstoffs wurde das übrig bleibende Argon sofort in die Gaspipette zurückgebracht.

IX. Analyse des Argons.

a) Erstes Argon.

Die spectroskopische Untersuchung des nach Abschluss der ersten Versuchsreihe dem Reibungsapparat entnommenen Argons in der zuvor mit reinem Sauerstoff gespülten Geissler-röhre ergab bei 7 mm Druck: *Argon, Quecksilberdampf, Spuren von Stickstoff*. Bei 2 mm Druck trat der *Stickstoff* fast ganz zurück.

Das erste Argon enthielt also etwas Stickstoff.

Eine unter Berücksichtigung aller nötigen Maassregeln vorgenommene Dichtebestimmung ergab 19,80, bezogen auf Sauerstoff gleich 16.

Nach Rayleigh¹⁾ wie nach Ramsay ist die Dichte des reinen, von Neon, Krypton etc. aber noch nicht befreiten Argons 19,94.

Das vorliegende Argon enthält also etwa $2\frac{1}{3}$ Proc. Stickstoff.

b) Zweites Argon.

Eine Dichtebestimmung des nach dem Funken in die Gaspipette gebrachten Argons ergab 19,89.

Da nicht ausgeschlossen war, dass noch etwas Sauerstoff in dem Gase enthalten war, wurde es vor Ueberfüllung in den Reibungsapparat über glühendes metallisches Kupfer geleitet.

Die spectroskopische Untersuchung einer nach Füllung des Reibungsapparates aus den Zuleitungsrohren entnommenen Quantität Argon ergab bei 10 mm Druck: *Argon, Quecksilberdampf und etwas Stickstoff*. Bei 3,5 mm Druck war der *Stickstoff* nicht mehr zu bemerken.

Die Dichtebestimmung des nach Abschluss der Reibungsversuche aus dem Reibungsapparat entnommenen Argons ergab 19,91.

Das für die zweite Versuchsreihe verwandte Argon enthielt also nur etwas über $\frac{1}{3}$ Proc. Stickstoff.

Die spectroskopischen Untersuchungen wurden von Hrn. Prof. Dorn ausgeführt.

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 59. p. 201. 1896.

X. Füllung des Reibungsapparates mit Argon.

a) Zur ersten Versuchsreihe.

Die Funkflasche wurde durch dickwandige Schlauchstücke, ein T-Rohr, das durch einen Glashahn zur Quecksilberhahnpumpe führte, ein mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd gefülltes Trockenrohr und dünnes Bleirohr mit dem freien Schenkel des T-Stückes unter dem Hahn *E* des Reibungsapparates in Verbindung gebracht. Apparat und Zuleitungen bis zum Hahn *x* wurden bis unter $\frac{1}{10}$ mm Druck evacuirt, der Hahn des T-Stückes nach der Pumpe geschlossen und durch Oeffnen des Hahnes *x* das Argon in den Apparat eingelassen, worauf die Hähne *E* und *E'* geschlossen wurden.

b) Zur zweiten Versuchsreihe.

Die das Argon enthaltende Gaspipette stand mit dem Reibungsapparat durch eine, glühenden Kupferdraht in kleinen Röllchen enthaltende schwer schmelzbare Glasröhre, eine Trockenröhre, den Hahn *A* und die oben angegebenen Stücke in Verbindung. Das Kupfer war zuvor im Wasserstoffstrom gereinigt und vollständig zu Metall reducirt. Zunächst wurden bei geschlossenem Hahn *A* der Apparat und die Zuleitungen bis *A* mittels der Toeplerpumpe scharf evacuirt, der Apparat hierauf abgeschlossen und nach Oeffnen von *A* die Verbindungen bis zum Hahn *a* der Gaspipette ausgepumpt. Nachdem die Gasentwicklung in der glühenden Röhre aufgehört hatte, wurden die Hähne zum Apparat wieder geöffnet und das Ganze längere Zeit gut evacuirt. Hierauf wurde der zur Luftpumpe führende Hahn des T-Stückes geschlossen, durch vorsichtiges Oeffnen von *a* das in langsamem Strom durch die Zuleitungsrohren in den Apparat gebracht und dieser nach genügender Füllung abgeschlossen. Etwaiger noch vorhandener Sauerstoff war auf diese Weise sicher aus dem Argon entfernt.

XI. Versuche mit Argon.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der beiden mit Argon angestellten Versuchsreihen. Hinter jeder Versuchsreihe sind die auf Luft bezogenen Relativwerte von η angegeben. Kurz vor der Füllung des Reibungsapparates mit Argon mit Luft angestellte Versuche zur Prüfung des Apparates gaben gute Resultate. Bei der II. Versuchsreihe sind zwei

über 1 Proc. abweichende Versuche, bei denen irgend ein Fehler in der Zeit- oder Druckbestimmung vorlag, nicht mit angegeben.

Der von Lord Rayleigh bestimmte Relativwert des Reibungscoefficienten, 1,21, ist nur wenig kleiner als der von mir gefundene.

Höchst merkwürdig ist die Thatsache, dass bei dem mit $2\frac{1}{3}$ Proc. Stickstoff verunreinigten Argon der ersten Versuchsreihe bei gewöhnlicher Temperatur der Reibungscoefficient grösser ausfällt als bei dem nahezu reinen Argon der zweiten Versuchsreihe. Da atmosphärischer Stickstoff einen bedeutend kleineren Reibungscoefficienten hat, sollte man das umgekehrte erwarten.

Unter Benutzung der von mir bestimmten Reibungscoefficienten würde für Argon bei 0° sein:

Atomgew.	Reib.-Coeff.	Weglänge	Stosszahl
39,88	$2104 \cdot 10^{-7}$	$1,002 \cdot 10^{-5}$	$3798 \cdot 10^6$

I. Versuchsreihe mit Argon.

	T'	T	$p_1 (p_2)$	$p_2 (p_1)$	P	t	M	$\eta' 10^7$	$\eta 10^7$
L	17,5°	18,4°	2,954	10,949	75,995	2400	364,45	2236	—
R	17,6	18,7	2,986	10,993	75,002	2100	319,79	2235	—
L	18,2	18,9	2,953	10,949	75,062	2400	366,86	2220	—
R	18,3	19,2	2,986	10,991	75,086	2400	366,98	2223	—
	17,9°	—	2,970	10,971	75,036	—	—	2229	2241
L	99,8°	16,7°	2,954	10,949	75,434	3600	347,14	2734	—
R	99,8	18,0	2,986	10,991	75,380	3600	349,86	2728	—
L	99,8	18,6	2,952	10,947	75,353	3600	350,23	2726	—
R	99,8	19,1	2,985	10,990	75,304	3600	352,62	2716	—
	99,8°	—	2,969	10,969	75,368	—	—	2726	2740
R	183,5°	19,9°	2,985	10,990	75,045	4200	289,62	3165	—
L	183,9	19,9	2,953	10,948	75,155	4200	288,75	3168	—
R	183,6	19,9	2,986	10,991	75,125	4200	290,57	3154	—
	183,7°	—	2,975	10,976	75,108	—	—	3162	3178

Relativwerte bezogen auf Luft:

$$\eta(\text{Ar}) = 1,227 \eta(\text{Luft}) \text{ bei } 15,0^{\circ}; \quad \eta(\text{Ar}) = 1,241 \eta(\text{Luft}) \text{ bei } 99,7^{\circ};$$

$$\eta(\text{Ar}) = 1,234 \eta(\text{Luft}) \text{ bei } 183,7^{\circ}.$$

II. Versuchsreihe mit Argon.

	T'	T	$p_1 (p_2)$	$p_2 (p_1)$	P	t	M	$\eta' 10^7$	$\eta 10^7$
L	15,0°	15,4°	2,966	10,964	75,504	3060	472,68	2197	—
R	15,0	15,7	2,989	11,014	75,506	2100	326,57	2192	—
L	14,4	14,4	2,967	10,967	75,382	2400	370,49	2196	—
R	14,8	14,6	2,990	11,016	75,322	2400	371,14	2201	—
	14,7°	—	2,978	10,990	75,429	—	—	2197	2208
L	99,7°	14,4°	2,966	10,965	75,208	3000	288,82	2719	—
R	99,7	14,8	2,965	10,963	75,017	3000	290,08	2711	—
L	99,7	15,1	2,990	11,014	74,991	3000	289,53	2727	—
	99,7°	—	2,974	10,981	75,072	—	—	2719	2733
L	183,4°	14,3°	2,967	10,965	74,392	4200	280,31	3202	—
L	183,8	14,6	2,967	10,966	74,258	4200	279,98	3212	—
R	183,9	12,9	2,990	11,017	74,468	4200	279,80	3206	—
	183,7°	—	2,975	10,983	74,373	—	—	3207	3224

Relativwerte bezogen auf Luft:

$\eta(\text{Ar}) = 1,220 \eta(\text{Luft})$ bei 15,0°; $\eta(\text{Ar}) = 1,238 \eta(\text{Luft})$ bei 99,7°;

$\eta(\text{Ar}) = 1,252 \eta(\text{Luft})$ bei 183,7°.

XII. Aenderung der Reibung von Argon mit der Temperatur.

Stellt man die Abhängigkeit des Reibungskoefficienten von der Temperatur durch den Factor $(1 + \alpha \vartheta)^n$ dar, so ergeben die vorliegenden Versuche für je zwei aufeinanderfolgende Temperaturen:

	ϑ	$\eta \cdot 10^7$	n
Argon I	17,9°	2241	0,8091
	99,8	2740	
	183,7	3178	
Argon II	14,7°	2208	0,8227
	99,7	2783	
	183,7	3224	
[Luft]	15,0°	1811	0,7675
	99,7	2208	
	182,9	2571	

Der von Rayleigh bestimmte Wert für das Intervall von 15—100° ist also etwas zu klein.

Da der Temperaturcoefficient, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, mit der Reinheit des Argons zunimmt, so mag der kleinere Wert zum Teil aus der geringeren Reinheit des von ihm benutzten Argons, zum Teil aber auch aus der unzureichenden Vorwärmung des Gases zu erklären sein.

Die kinetische Gastheorie giebt für die Reibung der Gase die Formel:

$$\eta = 0,30967 \rho \Omega L^{\frac{1}{2}},$$

wo Ω den arithmetischen Mittelwert der molecularen Geschwindigkeit bedeutet. Da der Reibungcoefficient nur mit der Temperatur, nicht aber mit dem Drucke veränderlich ist, so kann eine Aenderung mit der Temperatur nach obiger Formel nur durch die Factoren Ω und L bedingt sein, die allein mit der Temperatur veränderlich sind.

In einem Gase, dessen Molecüle unveränderlichen Bestand haben, was bei Argon als einatomigem Gase anzunehmen wäre, sollte theoretisch die Weglänge von der Temperatur unabhängig sein. Ω ändert sich mit der Wurzel aus $(1 + \alpha \theta)$, also müsste sich bei Argon auch der Reibungcoefficient in diesem Verhältnis ändern.

In der That ist jedoch für Argon analog allen bisher untersuchten Gasen $n > 0,5$, und zwar wird n bei höherer Temperatur kleiner. n ist sogar noch grösser als bei zweiatomigen Gasen.

Demnach ist auch bei einatomigen Gasen eine Aenderung der Weglänge mit der Temperatur anzunehmen.

Nach der Theorie von Sutherland¹⁾ ist die Weglänge L bei der absoluten Temperatur θ durch die Formel:

$$L = L_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + C:\theta}$$

mit dem bei der Temperatur des Gefrierpunktes geltenden Werte L_0 verbunden. α bedeutet den Ausdehnungcoefficienten, C eine von der Cohäsion abhängige Constante.

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 189. 1899.

2) l. c. p. 168.

Die Abhängigkeit der Reibungscoefficienten von der Temperatur ist dann dargestellt durch die Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + C/\theta} \sqrt{1 + \alpha \theta^2},$$

welche den bei der absoluten Temperatur, $\theta = \vartheta + 1/\alpha$, geltenden Wert von η durch den Wert η_0 ausdrückt, welcher der Temperatur des Gefrierpunktes angehört.

Ich habe aus den drei η_0 für Argon II η_0 und C nach kleinsten Quadraten berechnet und erhielt:

$$\eta_0 = 2104 \cdot 10^{-7}, \quad C = 169,9.$$

Die Zusammenstellung der mit Hülfe dieser Werte berechneten η mit den beobachteten ergibt:

ϑ	$\eta \cdot 10^7$ (berechnet)	$\eta \cdot 10^7$ (beobachtet)
14,7°	2203	2208
99,7	2741	2783
183,7	3221	3224

Die Formel von Sutherland giebt also eine recht gute Annäherung.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Dorn, für die freundliche Anregung und stete Unterstützung bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

1) l. c. p. 221.

(Eingegangen 16. Februar 1901.)

**8. Ueber die innere Reibung der Gase
und deren Aenderung mit der Temperatur;
von Paul Brettenbach.**

In Wiedemann's Annalen (Bd. 67) veröffentlichte ich eine Arbeit unter obigem Titel.¹⁾ Auf Veranlassung von Hrn. Prof. O. E. Meyer habe ich die Resultate dieser Arbeit mit den Forderungen der von W. Sutherland²⁾ über die innere Reibung aufgestellten Theorie verglichen.

Nach dieser Theorie ist der Reibungscoefficient

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + \frac{C}{\vartheta}} \sqrt{1 + \alpha t}.$$

Hier ist η_0 der Reibungscoefficient bei 0° , α der Ausdehnungscoefficient des Gases, ϑ die absolute Temperatur und t die Temperatur in Celsiusgraden, während C für jedes Gas eine Constante ist.

An den in meiner oben erwähnten Arbeit angeführten Reibungscoefficienten nahm ich die im Folgenden beschriebene Correctur vor.

Bei der Berechnung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur nach der Formel $\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^n$ hatte sich ergeben, dass n mit steigender Temperatur abnahm, für das Temperaturintervall zwischen $+15^\circ$ und einer Tem-

1) P. Breitenbach, 67. l. c. p. 803. 1899.

2) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 36. p. 507. 1893; vgl. auch O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase, 2. Aufl., 2. Hälfte, p. 166 und mathemat. Zusätze p. 79. 1899.

peratur unter 0° wurde bei allen Gasen wieder eine Abnahme von η gefunden, statt der zu erwartenden Zunahme. Es ist also wahrscheinlich, dass die Versuchsergebnisse unter 0° alle zu gross ausgefallen sind. Einen Grund für den Fehler suchte ich nun darin, dass möglicherweise die Dimensionen einer der verwendeten Capillaren falsch bestimmt sein könnten. Die Versuche bei tiefen Temperaturen wurden nämlich mit einer engeren Capillare (I), die bei höheren Temperaturen mit einer weiteren (II) ausgeführt, bei einigen Versuchen bei mittleren Temperaturen wurden beide Capillaren angewendet. Die Versuche mit Luft bei 15° , die mit beiden Capillaren angestellt wurden, zeigten gute Uebereinstimmung, sodass angenommen werden konnte, dass die Dimensionen beider Capillaren genau bestimmt seien. Eine Zusammenstellung aller mit beiden Capillaren ausgeführten Versuche ergibt jedoch, dass Capillare I im Mittel um 0,5 Proc. höhere Werte lieferte, als Capillare II. Es wurden deshalb alle mit Capillare I bestimmten Zahlen um 0,5 Proc. erniedrigt, und so die in der folgenden Zusammenstellung unter „gefunden“ aufgeführten Werte erhalten.

Auch bei den corrigirten Reibungscoefficienten tritt noch eine Abnahme von η zwischen 15° und Temperaturen unter 0° ein, wenn auch in geringerem Maasse als vorher. Ich zog es daher vor, die bei Temperaturen unter 0° gefundenen Reibungscoefficienten für die Berechnung der Constante C der Sutherland'schen Formel nicht zu verwenden und nur die Reibungscoefficienten bei $15, 100, 182,4$ und 302° in Betracht zu ziehen. Die Differenzen zwischen den „gefundenen“ und „zurückgerechneten“ Zahlen sind bei den nicht in die Rechnung einbezogenen Werten in Klammern angegeben.

Für Kohlensäure bei $182,4^{\circ}$ wurde $\eta \cdot 10^7 = 2221$ gesetzt, die früher angegebene Zahl 2241 ist auf ein Versehen beim Nehmen des Mittels zurückzuführen.

Die Werte von η_0 und C wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Es ergab sich folgende Tabelle:

	t	$\eta \cdot 10^7$		Diff.	Diff. in Proc.	
		gefunden	zurück- gerechnet			
Luft $\eta_0 \cdot 10^7 = 1733,1$ $C = 119,4$	-21,4	1639	1623	(-16)	(0,98)	Sutherland $C = 118$ Rayleigh $C = 111,3$
	15,0	1807	1810	+3	0,17	
	99,1	2203	2204	+1	0,05	
	182,4	2559	2552	-7	0,27	
Aethylen $\eta_0 \cdot 10^7 = 961,3$ $C = 225,9$	302,0	2993	2997	+4	0,13	Sutherland $C = 272$
	-21,2	891	890	(-1)	(0,11)	
	15,0	1006	1012	+6	0,60	
	99,3	1278	1278	± 0	0,00	
Kohlensäure $\eta_0 \cdot 10^7 = 1387,9$ $C = 239,7$	182,4	1530	1519	-11	0,72	Sutherland $C = 277$
	302,0	1826	1833	+7	0,38	
	-20,7	1294	1284	(-10)	(0,77)	
	15,0	1457	1462	+5	0,34	
Wasserstoff $\eta_0 \cdot 10^7 = 957,4$ $C = 71,7$	99,1	1361	1357	-4	0,22	Sutherland $C = 79$ Rayleigh $C = 72,3$
	182,4	2221	2216	-5	0,23	
	302,0	2682	2686	+4	0,15	
	-20,6	819	811	(-8)	(0,98)	
Methylchlorid $\eta_0 \cdot 10^7 = 988,6$ $C = 454,0$	15,0	889	890	+1	0,11	Sutherland $C = 96$
	99,2	1059	1059	± 0	0,00	
	182,4	1215	1208	-7	0,58	
	302,0	1392	1396	+4	0,29	
	-15,3	936	927	(-9)	(0,96)	
	15,0	1052	1051	-1	0,10	
	99,1	1384	1386	+2	0,14	
	182,4	1706	1705	-1	0,06	
	302,0	2139	2139	± 0	0,00	

In der letzten Columne sind für einige Gase die Zahlen angegeben, die von Sutherland und von Rayleigh¹⁾ für C berechnet wurden.

Bei Aethylen stimmen die gefundenen und zurückgerechneten Werte weniger gut überein, als bei den anderen Gasen, bei denen, abgesehen von einem Fehler von 0,58 Proc. bei Wasserstoff bei 182,4°, die Abweichungen im Maximum $\frac{1}{8}$ Proc. betragen. Dies lässt sich folgendermaassen erklären:

1) Lord Rayleigh, Beibl. 24. p. 968. 1900.

Alle untersuchten Gase, ausser Luft, wurden in Gasometern über ausgekochtem Wasser aufbewahrt. Dabei ist es fast unvermeidlich, dass sich ihnen allmählich Spuren von Luft beimengen.

Bei Wasserstoff verursacht die geringste Verunreinigung mit anderen Gasen ein ausserordentlich starkes Ansteigen des Reibungscoefficienten, der Wasserstoff wurde deshalb nur in ganz frisch bereitetem Zustande verwendet, und daher gut übereinstimmende Werte erhalten.

Für Aethylen wurde der Einfluss einer Beimengung von Luft direct untersucht, für die anderen Gase lässt er sich nach einer von Puluj¹⁾ angegebenen Formel angenähert berechnen. Es ergibt sich, dass eine Beimengung von 1 Proc. Luft den Reibungscoefficienten erhöht bei

Aethylen	um 0,7 Proc.
Kohlensäure	„ 0,16 „
Methylchlorid	„ 0,06 „

In ungefähr demselben Maasse, wie hiernach der Fehler wächst, der durch eindringende Luft verursacht wird, nimmt auch in obiger Tabelle die Differenz zwischen gefundenen und zurückgerechneten Werten zu. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass die grösseren Differenzen bei Aethylen auf das Eindringen geringer Mengen von Luft zurückzuführen sind.

Im übrigen ist die Uebereinstimmung eine so gute, dass die Versuchsergebnisse wohl als eine Bestätigung der Sutherland'schen Theorie anzusehen sein dürften.

Kiel, März 1901.

1) J. Puluj, Carl's Rep. 15. p. 578 u. 683. 1879; vgl. Breitenbach, l. c. p. 822.

(Eingegangen 17. März 1901.)

9. Die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen; von Felix Auerbach.

Einleitung.

Neben den drei gewöhnlich unterschiedenen Aggregatzuständen der Materie giebt es noch gewisse weitere, die man gewissermaassen als Specialitäten bezeichnen kann, und die sich ihrem Verhalten nach unter keine der drei obigen Klassen völlig einreihen lassen. Unter diesen nehmen die pulverförmigen Massen eine besonders interessante Stellung ein. Sie sind einerseits aus Elementen gebildet, die dem festen Aggregatzustande angehören; sie haben aber andererseits, als Ganzes genommen, Eigenschaften, die sie mit den Flüssigkeiten teilen, z. B. diejenige Eigenschaft, welche den letzteren ihren Namen gegeben hat: die Fähigkeit zu fliessen. Von beiden Aggregatzuständen aber unterscheiden sie sich gerade durch diejenigen Erscheinungen, welche für sie ganz besonders charakteristisch sind. Es zeigt sich dies gleich bei dem nächstliegenden Probleme, das sie darbieten, bei ihrem mechanischen Gleichgewicht unter Einwirkung der Schwere. Während ein fester Körper eine im wesentlichen gegebene Gestalt besitzt, die durch äussere Kräfte nur mehr oder weniger modificirt wird, haben die pulverförmigen Massen mit den Flüssigkeiten das gemeinsame, dass sie, an sich formlos, erst durch die Umstände eine bestimmte Gestalt erhalten. Sie unterscheiden sich aber von diesen wiederum dadurch, dass, wenn etwa die Schwere die einzige wirkende Kraft ist, die freie Oberfläche bei den Flüssigkeiten horizontal, also bei mässiger Ausdehnung eine horizontale Ebene ist, bei den Pulvern dagegen je nach der Form der Basis sehr verschiedenartige und, überaus mannigfaltige, mit Kanten und Ecken, Hebungen und Senkungen versehene Gestalten annimmt, sodass sich ein besonderes Problem, das Problem der Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen erhebt. Bietet dieses Problem hiernach ein erhebliches rein physikalisches Interesse dar, so wird dasselbe noch erhöht

durch
einen
den
ander
hier
der
phys

man
legen
je n
Exp
Dün
Zwe
enth
weg
in d
bezi
eine
geg
die
wiel
Ein
dies
ziel

so
Auf
lau
auf
ein
figu
San
Kö
lun
Au

durch die Rolle, welche pulverförmige Massen in der Natur einerseits, namentlich bei den Dünen, den Schuttmassen und den Firnen, und in der Technik, besonders der Bautechnik, andererseits spielen. Die Anwendung auf diese Gebiete sollte hier im übrigen lediglich erwähnt werden; der vorliegende Teil der Untersuchung beschäftigt sich ausschliesslich mit der rein physikalischen Seite der Frage.

Die *Literatur* über den vorliegenden Gegenstand kann man in einen empirischen und einen theoretischen Teil zerlegen, und den empirischen wiederum in zwei Unterabteilungen, je nachdem es sich um Beobachtungen in der Natur oder um Experimente handelt. Die Beobachtungen in der Natur (an Dünen, Firnen etc.), so zahlreich sie sind, sind doch für unseren Zweck unbrauchbar, da sie jedes systematischen Charakters entbehren und die Spuren äusserst roher Messung fast durchweg an der Stirn tragen. Die Experimente andererseits, welche in der mir zugänglich gewordenen Literatur enthalten sind, beziehen sich durchweg auf die einfachsten Fälle, nämlich den einer Sandmasse, die auf eine Basis drückt oder welche sich gegen eine feste verticale Wand anlehnt; ein Fall, der für die in der Bauwissenschaft sogenannte Lehre vom Erddruck wichtig ist. Aber auch hier handelt es sich nur um ungefähre Einzelangaben, die als Material für unsere Untersuchungen zu dienen durchaus ungeeignet sind. Die empirische Literatur zieht sich also auf ein Nichts zusammen.

Was andererseits die *Theorie* derartiger Probleme betrifft, so lässt sich von vornherein denken, dass es keine leichte Aufgabe sein kann, die Gleichgewichtsbedingungen einer aus lauter einzelnen Körnern bestehenden Masse mit Rücksicht auf Schwerkraft, Elasticität, Reibung etc. aufzustellen, und eine noch schwierigere, ihre Lösung, also die Gleichgewichtsfiguren, zu finden. Ist es doch für den einfachen Fall einer Sandmasse in einem cylindrischen Gefäss erst neuerdings Hr. Kötter¹⁾ durch eine sinnreiche und mühsame Rechnung gelungen, exacte Formeln für den Bodendruck zu finden. Die Aussichten, die complicirteren Fälle von Sandmassen mit, vom

1) F. Kötter, Journ. f. reine und angew. Math. 120. p. 189 bis 241. 1899.

Boden abgesehen, allseitig freien Oberflächen streng behandeln zu können, sind also ausserordentlich gering.

Dies ist der Grund, weshalb ich die schon vor einigen Jahren begonnenen Versuche über die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen bald darauf wieder abgebrochen habe. Denn so interessant die Einzelergebnisse der Versuche und Messungen sein mögen, sie schweben wissenschaftlich in der Luft, solange es keine Theorie für sie giebt. Erst ganz neuerdings habe ich eingesehen, dass man ohne mathematische Theorie, mit Hülfe höchst einfacher, in sich einleuchtender Principien, die ganze Reihe von Formen und Erscheinungen, zum Teil bis in ihre feinsten Einzelheiten, verstehen lernen und damit theoretisch ableiten kann; und ich habe daraufhin die Versuche wieder aufgenommen und so weit fortgeführt, dass es mir angezeigt erscheint, über einen ersten Teil derselben hier zu berichten.

Das Material.

Es kam naturgemäss darauf an, möglichst zahlreiche und verschiedenartige Stoffe den Versuchen zu unterwerfen; insbesondere lag es nahe, die folgenden Eigenschaften in weitem Spielraume zu variiren: die Korngrösse, die Korngestalt, das specifische Gewicht des Kornes und die Oberflächenrauigkeit; denn es ist zu vermuten, dass diese Factoren einen bestimmten Einfluss auf die Gleichgewichtsformen ausüben werden. Es wurden demgemäss die verschiedensten *Sandsorten* (Quarz-, Kalk-, Korundsand etc.) in gröberer und feinerer Durchsiebung benutzt, ferner *Samenarten* (Senf-, Mohn-, Leinsamen, Gelbklee, Timothee, Rübsen, Fioringras etc.), endlich *Schrote* aus mannigfachem Material, als Bleischrot, Glasschrot, Porzellanschrot etc.

Das Haupterfordernis für die Beschaffenheit der Pulver ist dieses, dass sie nicht „backen“, d. h. willkürliche, unregelmässige, den Versuchszwecken fremde Zusammenhäufungen bilden dürfen. Die erste Vorbedingung hierfür wiederum ist die, dass die Pulver möglichst *trocken* seien; die Trocknung erfolgte durch Ausbreiten in der Sonne, oder, wo dies nicht hinreichte, in einem Trockenschrank, in dem unter Umständen die Masse tagelang erhitzt wurde. Unterwirft man nun diese trockenen Pulver den Versuchen, so zeigt sich sehr bald, dass

es noch andere Ursachen des „Backens“ giebt als die Feuchtigkeit, und es gelingt sehr bald, zwei solche Ursachen ausfindig zu machen, die gleichzeitig als zwei charakteristisch verschiedene Arten von *Cohäsion* bezeichnet werden können. Diese Cohäsion wird nämlich, wenn zunächst nur Körper von einfach rundlicher Oberfläche betrachtet werden, erstens desto grösser, je kleiner *ceteris paribus* das Korn ist, und zweitens desto grösser, je mehr die Gestalt der Körner von der Kugelgestalt abweicht und sich der Form immer flacher und länglicher werdender Ellipsoide nähert; beides aus dem Grunde, weil das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen immer grösser wird und von diesem Verhältnis das Aneinanderhaften der Elemente abhängt. Ein ganz neues Moment aber tritt hinzu, wenn die Bestandteile, wie dies z. B. beim Sandkorn meist der Fall ist, nicht rundliche, sondern mit Kanten und Ecken versehene Körperchen sind, die sich mit eben diesen Kanten und Ecken in die Lücken zwischen benachbarten Körnern hineinlegen können; wie stark unter solchen Umständen die Cohäsion werden kann, sieht man am besten ein, wenn man sich den extremen Fall von Elementen vorstellt, die Hakenform besitzen.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit zur Gewinnung einfacher und gesetzmässiger Resultate mit der *Korngrösse* nicht unter eine gewisse Grösse herunterzugehen — bei Sand liegt diese Grenze ungefähr bei 0,01 cm — und weiter die Zweckmässigkeit, zunächst nur annähernd *kugelförmiges* Korn für die Versuche zu benutzen. Eine obere Grenze für die Korngrösse existirt im Princip natürlich nicht; nur wird der Maassstab, in dem die Versuche anzustellen sind, entsprechend grösser; die vorliegenden wurden daher mit Körnern von 0,015 bis 0,35 cm Durchmesser ausgeführt. Die Gleichförmigkeit der Korngrösse wurde, wenn sie nicht schon in genügendem Maasse vorlag und die Menge des Materiales es erlaubte, durch Sieben hergestellt.

Die Methoden.

In den meisten Fällen handelt es sich um freie Gleichgewichtsfiguren auf gegebener *Basis* als einziger fester Begrenzung. Als Material für die — zunächst stets ebene —

Basis dienten starkes Zinkblech, glattes oder mattes Glas, Holz und ausnahmsweise auch andere Stoffe; sie wurden in die verschiedensten Formen gebracht: Quadrat, gleichseitiges Dreieck, gleichschenkelig-rechtwinkliges Dreieck, beliebiges Dreieck, Kreis, Ellipse, Ring, Halbkreis, Dreiquadratencke, Fünfquadratenkreuz, Quadrantenquadrat etc., wobei hauptsächlich solche Formen in Betracht kamen, die sich während des Ganges der Untersuchung als principiell wichtig erwiesen. In einigen Fällen sind ausser der Basis noch verticale Grenz-wände erforderlich, so namentlich im einfachsten aller Fälle, dem der Böschung an verticaler Wand, in welchem ausser dieser letzteren selbst der seitlichen Begrenzung halber noch gedungen noch zwei auf ihr senkrechte Verticalwände aufgestellt werden müssen, und im Falle des Kraters, der, ausser der Basis mit kreisförmiger Oeffnung in der Mitte, noch einen verticalen, cylindrischen, auf die Basis aufzusetzenden Mantel erfordert.

Die Herstellung der Gleichgewichtsform erfolgte nach vier verschiedenen Methoden, die man als die des *Aufschüttens*, des *Abstreichens*, des *Hebens* und des *Senkens* bezeichnen kann. Bei der Methode des Aufschüttens wurde die Basis in ziemlicher Höhe über dem Experimentirtisch, der der Bequemlichkeit halber ein grosses Tablett mit Rand und Abflussöffnung trug, horizontal aufgestellt und das Pulver einfach aufgeschüttet, sodass das überflüssige auf das Tablett hinabfiel. Bei der Methode des Abstreichens befand sich die Basis nur sehr wenig über dem Tablett, beim Aufschütten des Pulvers wurde sie daher völlig beschüttet und verdeckt, und es wurde nun mit einem kleinen Instrument an den Rändern der Basis, aber möglichst ohne diese selbst zu berühren, so lange Material abgestrichen und bei Seite geschoben, bis die Figur überall frei zu Tage getreten war. Bei der Methode des Hebens wurde die ebenfalls verschüttete Basis aus dem Tablett herausgehoben und auf ein Stativ gesetzt, bei der Methode des Senkens wurde umgekehrt die Umgebung der überschütteten Basis so lange herabgesenkt, bis die Figur freigelegt war. Für die letztere Methode, die den grossen Vorteil hat, dass die Basis gar nicht in Bewegung kommt und die Figur sich ganz selbstthätig bildet, wurde ein geeigneter *Apparat* gebaut,

der Festigkeit mit Bequemlichkeit vereinigte und durch Justirschrauben die genau horizontale Einstellung der Basis erlaubte; die verschiedenen Basisformen konnten zu diesem Zwecke auf eine Stützplatte fest aufgeschraubt werden. In Fig. 1 sieht man eine Figur von der Sandmasse, aus der sie herausgehoben wurde, umgeben.

Es zeigt sich nun, und zwar mehr oder weniger bei allen Methoden, ganz besonders aber bei der Methode des Auf-

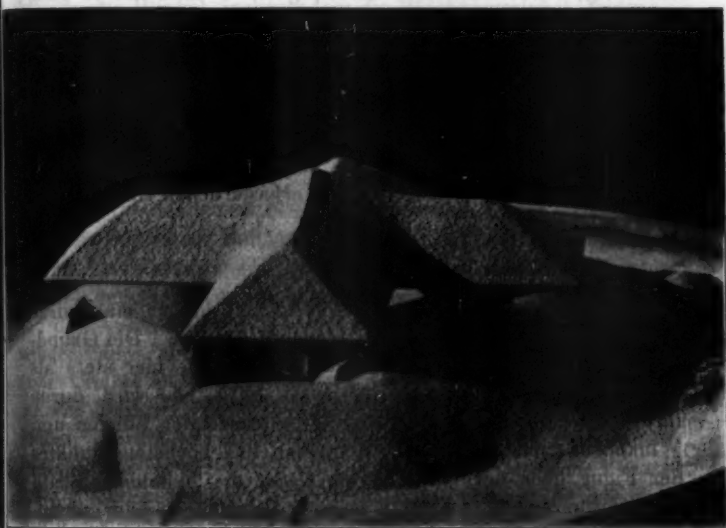


Fig. 1.

schüttens, dass die Form der entstehenden Figur abhängig ist von dem Grade der Zartheit oder Heftigkeit, mit der man die Procedur vollzieht, und zwar in dem Sinne, dass, wenn man sehr heftig verfährt, der Figur mehr Pulver entzogen wird, und dass andererseits, wenn man sehr vorsichtig verfährt, ihr mehr Pulver erhalten bleibt, als bei mittlerer Intensität des Verfahrens. Die Figur, die bei zu heftigem Verfahren entsteht, ist einfach als ein Torso der richtigen aufzufassen, indem infolge der Stösse auch Körner abgerollt sind, die zur

normalen Figur gehört hatten; die Figur andererseits, die bei zu grosser Vorsicht des Verfahrens entsteht, also im idealen Grenzfall, wenn man die Körner fast ohne Fallhöhe, also fast ohne lebendige Kraft aufschüttet, ist offenbar zwar eine Gleichgewichtsfigur, aber keine *stabile*, sondern eine *labile*; sie büst bei leiser Erschütterung hier und da Material ein und geht so allmählich in die Normalfigur über. Während nun diese labile Gleichgewichtsfigur bei gegebener Basis nicht eindeutig, sondern äusserst vieldeutig ist — man hat es ganz in der Gewalt, durch geeignetes vorsichtiges Aufschütten beliebige Abweichungen, Ueberhöhungen, Grate, Spitzen etc. zu erzielen — erweist sich die bei mittlerer Intensität des Verfahrens entstehende Figur, wenn alle ersichtlichen Fehlerquellen beseitigt sind, als stets die gleiche und somit als die *normale*. Nach kurzer Zeit gewinnt man eine vollkommen genügende Uebung in der hiernach erforderlichen Handhabung des Verfahrens.

Die Messungen.

Es möge gleich hier der Deutlichkeit halber eine kurze *Definition der gebrauchten Namen* gegeben werden. Die Grundfläche, auf der sich die Figur aufbaut und die hier stets als horizontal vorausgesetzt wird, heisst *Basis*, sie wird durch ihre Gestalt und die sie vollständig bestimmenden Längen und Winkel charakterisirt. Die Erhebung des höchsten Punktes der Figur über der Basis heisst *Höhe*, die Erhebungen anderer ausgezeichnete Punkte heissen *Nebenhöhen* oder *secundäre Höhen*. *Böschungslinie* ist der kürzeste in einer Fläche der Figur, d. h. einer *Böschungsfäche*, verlaufende Weg von oben nach unten, also eine Linie stärkster Neigung. Der Winkel, den die in einem ihrer Punkte gezogene Tangente mit der Horizontalen bildet, heisst der *Böschungswinkel* oder kurz die *Böschung*, und zwar ist dies die *Flächenböschung* im Gegensatz zur *Kantenböschung*, d. h. zu dem Winkel der in irgend einem Punkte einer Figurenkante gelegten Tangente mit der Horizontalebene; die Kantenböschung ist keine Böschung im eigentlichen Sinne des Wortes, da die Kante keine Linie grösster Steile ist. Der Schnitt irgend einer Horizontalebene mit einer Böschungsfäche oder mehreren solchen heisst

Horizontalschnitt oder Isohypse (Linie gleicher Höhe). Die Bezeichnung „*convex*“ oder „*concav*“ für eine Böschungslinie oder eine Isohypse bedeutet stets, dass diese Linie *convex* bez. *concav* nach aussen, d. h. nach der Luftseite hin ist. Wenn die Masse innen hohl ist, kann dies unter Umständen auch die innere Seite der ganzen Figur sein.

In der ersten Zeit (und in weniger wichtigen Fällen auch später) beschränkte man sich darauf, die wesentlichen Dimensionen der Gleichgewichtsfiguren auszumessen, um alsdann hieraus die Winkel, insbesondere die Böschungswinkel, trigonometrisch zu berechnen. Die *Messung* erfolgte zur Controle einerseits mit Cirkel und Maassstab, andererseits mit dem Kathetometer, meist auf 0,01 cm, zuweilen bis auf 0,005 cm genau. Als sich später zeigte, dass diese Grössen nicht genügen, um die Figur zu charakterisiren, dass vielmehr eine vollständige Durchmessung der Figuren notwendig ist, wurde ein Messapparat zusammengestellt, der etwa der bekannten *Punktirmaschine* der Bildhauer entspricht, der also, kurz gesagt, die zusammengehörigen Coordinaten beliebig vieler Oberflächenpunkte der Figur zu bestimmen erlaubt; die Dreidimensionalität des Apparates wurde übrigens als unnötig complicirt bald wieder fallen gelassen, da es auch bei den Figuren, die nicht vom Charakter der Rotationsfiguren sind, genügt, für eine Anzahl Schnitte, deren Lage anderweitig festgelegt wird, die beiden Coordinaten zahlreicher Punkte zu messen. Demgemäss besteht der Apparat einfach aus einem horizontalen Maassstabe, der in einiger Höhe über dem höchsten Punkte der Figur festgehalten wird, und an dem sich ein verticaler, ebenfalls mit Teilung versehener und in eine Spitze auslaufender Rundstab horizontal und mittels der Hülse, in der er steckt, auch vertical verschieben lässt; die Genauigkeit der Horizontal- und der Verticalstellung kann leicht controlirt werden. Der Moment, in dem die Spitze beim Senken des Stabes die Figur von oben her oder beim seitwärts Verschieben des Stabes von der Seite her berührt, ist mit dem Auge nicht besonders scharf festzustellen; er giebt sich aber in sehr feiner Weise dadurch kund, dass im Momente der leisesten Berührung irgendwo ein Körnchen der Figur abrollt, und diesen Bewegungsvorgang auf der sonst ruhenden Oberfläche sieht man

sehr gut, wie jeder Bergwanderer weiss. Auch hier konnte die Genauigkeit bis auf 0,005 cm getrieben werden, wurde aber meist nur bis auf 0,01 cm getrieben.

Die einfache Böschungsfigur.

Wir gehen nun zu den Versuchen selbst über und betrachten zunächst den einfachsten Fall, nämlich den einer Sandmasse, die auf horizontalem Boden ruht und sich an eine verticale ebene Wand anlehnt. Die Richtung dieser Wand werde als Querrichtung, die darauf senkrechte Ebene als Längsebene bezeichnet; wenn jene Querrichtung als unendlich ausgedehnt angesehen wird, verhalten sich alle Längsebenen offenbar gleich, die Horizontalschnitte sind gerade Linien, und es reducirt sich das Problem auf die Angabe einer einzigen Linie: der Böschungslinie; aus lauter derartigen, unter sich gleichen Böschungslinien setzt sich dann die Böschungsfläche zusammen. Es zeigt sich nun, wenn man zunächst nur das grosse Ganze ins Auge fasst, *dass die Böschungslinie in diesem Falle eine Gerade, also die Böschungsfläche eine Ebene ist*; mit anderen Worten, dass der Böschungswinkel in allen Teilen der Böschungsfläche derselbe ist.

Dieses Ergebnis ist zwar allgemein bekannt, trotzdem aber höchst merkwürdig. Denn wenn man die Druckverhältnisse in dem Kugelhaufen betrachtet, kommt man zu einem ganz anderen Ergebnisse. Jede Kugel würde, wenn sie keinen Druck ausübte, also kein Gewicht hätte, sich über die drei unter ihr befindlichen, sich berührenden Kugeln derart auflagern, dass die Mittelpunkte aller vier ein reguläres Tetraeder bilden würden; da sie aber schwer ist, übt sie Drucke in der Richtung der drei Mittelpunktverbindungslinien, also schräg nach unten aus und treibt die Kugeln auseinander; ein Spiel, das sich bei jeder Kugel im Verhältnis zu den drei ihr als Unterlage dienenden wiederholt. Wenn das System ein ideales, d. h. reibungsfreies wäre, müsste also der ganze Haufen auseinander laufen, bis alle Kugeln direct auf der Basis aufliegen. Aber auch wenn das System eine gewisse Reibung besitzt, müssen sich jene Druckverhältnisse geltend machen und zwar, da der Druck von oben nach unten zunimmt, mit dem Er-

folg, dass eine Gleichgewichtsfigur entsteht, deren Böschung von oben nach unten abnimmt; es müsste also in dem vorliegenden Falle die Böschungslinie und die Böschungsfläche concav sein, etwa wie die nebenstehende Linie angiebt (Fig. 2).

Wenn nun in Wahrheit die Böschung auf der ganzen Linie constant ist, kann dies nur dadurch zu erklären sein, dass sich in pulverförmigen Massen der Druck überhaupt nicht fortpflanzt, oder doch nur durch eine äusserst beschränkte Reihe von Körnern hindurch. Directe Versuche,

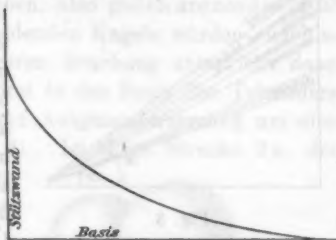


Fig. 2.

die dieses Ergebnis liefern, hat schon vor längerer Zeit Hagen¹⁾ angestellt nach dem aus der Hydrostatik bekannten Verfahren zur Messung von Drucken; und neuerdings hat Hr. Kötter (vgl. oben) eine mathematische Theorie ausgearbeitet, welche dasselbe Paradoxon enthält. Freilich bezieht sich diese Theorie auf einen anderen Fall, nämlich auf den Druck von Sand in cylindrischen Gefässen, und es würde in unserem Falle einer complicirten Analyse der Druckverhältnisse bedürfen, um die Frage streng zu begründen; ein Unternehmen, auf das zunächst verzichtet werden soll, da für die ganze folgende Untersuchung nur die Thatsache der constanten Böschung, nicht aber ihre Ursache wesentlich ist.

Die Grösse des Böschungswinkels.

Was die Böschung selbst betrifft, so ist ihr Winkelbetrag für verschiedene Stoffe verschieden, was allgemein bekannt ist und sich durch das verschiedene Verhältniss der Reibung zur Schwere erklärt, wozu, wie es scheint, auch noch die Compressibilität als ein wenn auch untergeordneter Factor hinzukommt. Schwierig und zeitraubend ist dagegen die strenge Trennung dieser Einflüsse, also des specifischen Gewichtes einerseits, der Korngrösse, Oberflächenglätte und Korngestalt

1) E. Hagen, Berl. Monats-Ber. 1852, p. 35 (dasselbst auch die ältere Literatur).

andererseits; eine Untersuchung, die deshalb, um den Gang der vorliegenden nicht zu unterbrechen, zweckmässig für später vorbehalten bleibt. Die folgenden Zahlenwerte dienen daher lediglich zur vorläufigen Orientierung; es bedeutet dabei d den mittleren Korndurchmesser bez.

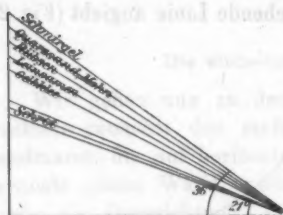


Fig. 8.

bei nicht-kugeligem Korn d_1 , d_2 , d_3 die mittleren Hauptdurchmesser in Centimetern (die einzelnen Körner sind trotz mehrfacher Durchsiebung noch um 10–30 Proc. verschieden gross).

Stoff	d	σ		
a) Einigermassen kugeliges Korn.				
Sand Nr. 1 (Schmirgel)	0,018	35,8		
„ Nr. 3 (Quarzsand, eisenhaltig)	0,087	34,2		
„ Nr. 4 („Normalsand“)	0,063	35,2		
„ Nr. 6 (Quarzsand, weiss)	0,038	35,5		
Mohnsamen (leicht bohnenförmig)	0,128	34,6		
Rübsamen	0,154	32,5		
Bleischrot	0,147	21,0		
Porzellankugeln (rauh)	0,84	23,1		
Glaskügelchen (glatt)	0,070	22,4		
b) Nicht-kugeliges Korn.				
Senfsamen	$d_1 = 0,22$	$d_2 = 0,18$	$d_3 = 0,16$	28,0
Leinsamen	0,39	0,21	0,08	29,8
Gelbklee	0,19	0,13	0,09	28,1
Timothee	0,19	0,075	0,075	29,3

Die Extreme des Böschungswinkels sind, wie man sieht, 36° einerseits und 21° andererseits; bei den meisten Sandarten und einigen Samenarten bewegt er sich in dem engen Spielraume zwischen 34 und 36° ; näheres hierüber, wie bemerkt, bei späterer Gelegenheit.

Die Anordnung der Körner.

Nur eine ganz allgemeine Betrachtung möge an den Zahlenwert des Böschungswinkels angeknüpft werden, nämlich die Frage nach der einem bestimmten Böschungswinkel ent-

sprechenden Anordnung der Körner. Nimmt man als ebene Anordnung kugelliger Elemente den Dreieckstypus an, so würde der maximale Böschungswinkel durch die Flächenböschung des regulären Tetraeders gegeben, also gleich $\arccos \frac{1}{3} = 70,5^\circ$ sein; alle vier ein Tetraeder bildenden Kugeln würden sich alsdann berühren. Einer geringeren Böschung entspricht dann eine Auseinanderzerrung der drei in der Basis des Tetraeders liegenden Kugeln, und zwar eine Auseinanderzerrung um eine bestimmte Strecke (vgl. Fig. 4). Ist diese Strecke $2s$, der Kugeldurchmesser $2r$ und der Böschungswinkel σ , so hat man die Formeln:

$$\sigma = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1 + \frac{s}{r}}{\sqrt{4 - \left(1 + \frac{s}{r}\right)^2}},$$

umgekehrt:

$$\frac{s}{r} = \sqrt{\frac{12 \cos^2 \sigma}{3 \cos^2 \sigma + 1}} - 1,$$

und für die Höhe h des oberen Kugelcentrums über der Ebene der drei unteren Kugelcentren:

$$\frac{h}{r} = 2 \sqrt{1 - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{s}{r}\right)^2}.$$

Einige zusammengehörige Werte sind folgende ($a = 2(r + s)$ der Abstand zweier unterer Kugelcentren, d. h. die Seite des gleichseitigen Basisdreiecks):

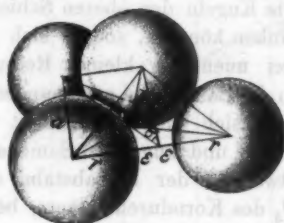


Fig. 4.

$\frac{s}{r}$	σ	$\frac{h}{r}$	$\frac{h}{a}$	$\frac{s}{r}$	σ	$\frac{h}{r}$	$\frac{h}{a}$
0	70,5	1,63	0,82	0,65	32,7	0,61	0,19
0,1	67,8	1,54	0,70	0,66	30,8	0,57	0,17
0,2	64,3	1,44	0,60	0,67	28,7	0,53	0,16
0,3	60,5	1,32	0,51	0,68	26,5	0,49	0,14
0,4	55,6	1,18	0,42	0,69	24,1	0,44	0,13
0,5	49,2	1,00	0,33	0,70	21,6	0,38	0,11
0,6	39,7	0,78	0,24	0,71	18,8	0,32	0,09
0,61	38,4	0,74	0,23	0,72	18,2	0,24	0,07
0,62	37,2	0,70	0,22	0,73	17,5	0,09	0,03
0,63	35,8	0,67	0,21	0,732	0,0	0,00	0,00
0,64	34,4	0,64	0,20				

Bei einer der verticalen Druckkomponente gerade gleichen (oder noch grösseren) Reibung würde also die Böschung $70,5^\circ$, die Schichthöhe $0,816$ des Korndurchmessers betragen, um $\frac{1}{3}$ desselben wären die Kugeln jeder nächst höheren Schicht seitlich verschoben, sodass die Kugeln der vierten Schicht wieder gerade über denen der ersten liegen würden. Je kleiner die Reibung im Vergleich zur Schwere, um so flacher würden Böschung und Schichthöhe, um so grösser die Lücken zwischen den Körnern werden, bis sie so gross geworden wären, dass die Kugeln der oberen Schicht in die Ebene der unteren hinabsinken könnten, sodass sich nun wieder alle Kugeln berührten; bei unendlich kleiner Reibung würde also die ganze Figur in die Basisebene auseinanderlaufen. Zwischen diesen Extremen hält sich die Wirklichkeit in der Mitte. Bei den meisten Sand- und kugeligen Samenarten ist die Schichthöhe nur noch etwa $\frac{1}{3}$, der Luftabstand der Nachbarteilchen schon knapp $\frac{2}{3}$ des Korndurchmessers, bei Bleischrot (kleinste Böschung) ist jene nur noch $\frac{1}{4}$, dieser mehr als $\frac{7}{10}$ des Korndurchmessers.

Aehnlich verhält es sich, wenn man den viereckigen Typus für die Anordnung der Körner zu Grunde legt; man braucht dies aber nicht weiter zu verfolgen, da die Masse dem dreieckigen Typus immer stark zustreben, wenn ihn auch vielleicht nicht stets völlig erreichen wird.

Bei nicht-kugeligem Korn kommen zwei Erwägungen in Betracht. Einerseits wird die Böschung kleiner sein müssen, da die Körner die Lage, bei der ihre kleinste Axe vertical steht, wenigstens anstreben werden; im äussersten Falle, wenn sie diese Lage sämtlich wirklich annehmen, würde der tang des Böschungswinkels ceteris paribus im Verhältniss der kleinsten zur grössten Axe kleiner sein. Andererseits rollen solche Körner nicht so gut ab wie kugelige; wie sich beide Einflüsse combiniren, lässt sich nicht allgemein sagen.

Die Randwirkung.

a) *Einfluss der Basis und der Verticalwand.* Betrachtet man die Böschungsfläche oder irgend eine in ihr verlaufende Böschungslinie genauer, so findet man, vorausgesetzt, dass die Figur in normaler Weise hergestellt wurde, zwei Abweichungen

vom ebenen bez. geradlinigen Verlauf, und zwar an den beiden Enden; im obersten Stück wird die Böschung allmählich schwächer, im untersten wird sie allmählich steiler, sodass also oben wie unten gewissermaassen ein Manco an Pulvermasse vorhanden ist. Fig. 5, welche sich auf Mohnsamen bezieht, zeigt dies des näheren; die Kreuze bezeichnen die mit dem Punktirapparat gemessenen Punkte, die Winkel geben die Böschung der verschiedenen Curvenstücke an; wie man

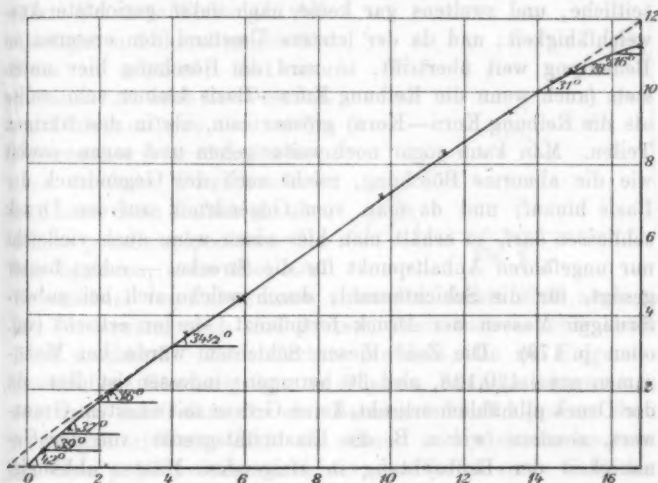


Fig. 5.

sieht, beginnt die Böschung unten mit 42° , nimmt rasch auf den Normalwert $34\frac{1}{2}^\circ$ und dann oben rasch bis auf 16° ab; von den ca. 20 cm der Böschungslinie entfallen auf das normale mittlere Stück etwa 13, auf das steile untere etwa 4, auf das flache obere etwa $2\frac{1}{2}$ cm; in anderen Fällen und bei anderen Stoffen sind diese Zahlen etwas andere.

Es ist einleuchtend, dass es sich hier um eine „Randwirkung“, um einen Einfluss angrenzender Körper von abweichendem Aggregatzustande handelt, also um eine Erscheinung, die der capillaren Randwirkung bei Flüssigkeiten und festen Körpern analog ist. Wie diese Randwirkung zu stande kommt, davon wird man sich, was den unteren Rand angeht,

etwa folgende Vorstellung machen dürfen. Die Böschung ist, wie wir sahen, eine Function der Einsinktiefe der Körner von Schicht zu Schicht, und diese wieder hängt vom Druck der oberen Körner und der Leichtigkeit ab, mit der die unteren nachzugeben vermögen. Beide Factoren sind in allen Schichten gleich gross, ausgenommen die untersten und ganz besonders die allerunterste; denn in ihr haben die Körner erstens eine andere, weil durch die Reibung am Stoff der Basis mitbedingte, seitliche, und zweitens gar keine nach unten gerichtete Ausweichfähigkeit; und da der letztere Umstand den ersteren an Bedeutung weit übertrifft, so wird die Böschung hier unten stets (auch wenn die Reibung Korn—Basis kleiner sein sollte als die Reibung Korn—Korn) grösser sein, als in den übrigen Theilen. Man kann sogar noch weiter gehen und sagen: soweit wie die abnorme Böschung, reicht auch der Gegendruck der Basis hinauf; und da man vom Gegendruck auf den Druck schliessen darf, so erhält man hier einen wenn auch vielleicht nur ungefähren Anhaltspunkt für die Strecke — oder, besser gesagt, für die Schichtenzahl, durch welche sich bei pulverförmigen Massen der Druck fortpflanzt, ehe er erlischt (vgl. oben p. 179). Die Zahl dieser Schichten würde bei Mohnsamen etwa $4/0,128$, also 30 betragen; indessen ist dies, da der Druck allmählich erlischt, keine Grösse mit exactem Grenzwert, sondern (wie z. B. die Elasticitätsgrenze) von der Genauigkeit der Beobachtung in steigendem Maasse abhängig. Bei Sand würden sich etwa 15 bis 20 Schichten ergeben.

Für die Abweichung am oberen Rande liegen die Verhältnisse nicht so einfach; indessen wird die folgende Betrachtung der Sachlage ziemlich nahe kommen; der Einfachheit halber möge dabei ein verticaler Längsschnitt durch die Sandmasse als ihr Repräsentant betrachtet werden. Irgend ein Korn drückt alsdann auf die beiden Körner, auf denen es ruht, auf das eine schräg nach vorn, auf das andere schräg nach hinten; beide Drucke sind gleich gross, solange die feste Verticalwand in genügender Entfernung ist. In den obersten Schichten aber findet der Druck nach hinten in der festen Wand, die hier noch im Bereiche der Druckfortpflanzung liegt, einen Widerstand, und die Folge wird sein, dass der grössere Teil des Druckes auf die vordere Componente abgewälzt wird,

die Böschung muss also, um dies auszugleichen, kleiner sein. In Fig. 6 sind diese Verhältnisse für ein normales, ein nahe dem unteren und ein nahe dem oberen Rande gelegenes Korn schematisch angedeutet.

b) *Einfluss der seitlichen Wände.* Zu der erörterten Randwirkung kommt thatsächlich noch eine weitere hinzu, die von den für die Herstellung der Böschungsfläche unentbehrlichen parallelen Seitenwänden herrührt. Um diese Wirkung in vollständiger und charakteristischer Form zu erhalten, thut man gut, auch vorn noch eine Verticalwand hinzuzufügen, sodass die Pulvermasse jetzt überall ausser oben an feste Wand anstösst; man kann dann einfach ein oben offenes parallelepipedisches Gefäss benutzen, muss aber einen

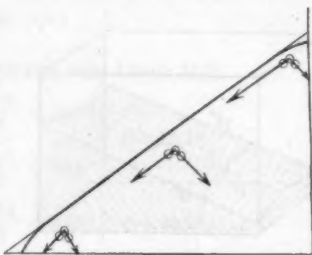


Fig. 6.

Ueberschuss von Pulvermasse anwenden, damit diese auch an der Vorderwand noch eine gewisse, wenn auch beliebig kleine Höhe annimmt. Die einfachste Methode, die im Folgenden beschriebene Böschungsfigur zu erhalten, besteht alsdann darin, dass man das Gefäss um eine Basiskante stark kippt und dann in geeigneter Weise (nicht zu schnell und nicht zu langsam, vgl. oben p. 175) wieder aufrichtet; das Verfahren zu wirklichen Messungen zu verwenden, hat aber seine Bedenken, und es ist daher zu solchen stets das exactere Aufschüttungsverfahren benutzt worden.

Es zeigt sich nun, dass weder die obere noch die untere Quergrenze der Masse eine gerade Linie ist; jene, d. h. der Schnitt der Böschungsfläche mit der hinteren Verticalwand ist nach oben concav, diese, d. h. der Schnitt mit der vorderen Verticalwand, ist nach oben convex, d. h. dort steigt das Niveau nach den Seitenwänden an, hier fällt es nach den Seitenwänden ab. Bei kleiner Breite der Masse sind die ganzen Linien gekrümmt, bei grösserer ist je das mittlere Stück geradlinig und horizontal und nur die Enden gekrümmt (Fig. 7 u. 8). Geht man vom obersten Querschnitt in Querschnitten nach unten, so erhält man Curven von abnehmender Concavität,

dann eine gerade Querlinie, endlich solche von zunehmender Convexität. Die Böschungslinien selbst sind infolge dessen verschieden steil, am kleinsten ist die Böschung in der mittelsten Böschungslinie, am grössten in den beiden in den Seitenwänden verlaufenden. Bei normaler Herstellung sind alle diese Linien (von der oberen und unteren Randwirkung abgesehen) gerade, die Böschungsfläche also eine zwar nicht ebene, aber

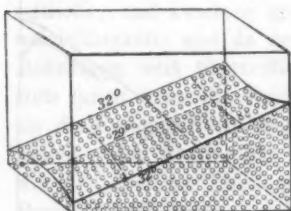


Fig. 7.

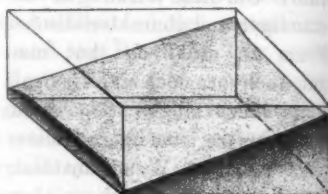


Fig. 8.

doch geradlinige Fläche; bei anderer Herstellung können die Böschungslinien, besonders die beiden äussersten, auch gekrümmt sein, und mit besonderer Vorliebe fallen diese letzteren concav aus; man muss also hier ganz besondere Sorgfalt auf die Herstellung der Figur verwenden. Zwei Beispiele mögen diese Randwirkung veranschaulichen (die absoluten Böschungswerte sind hier teilweise zu klein, weil die obere und untere Correction, die sich hier addiren, nicht angebracht ist):

Mohnsamen im Glastrog (Breite 19,8, Länge 22,6).

Oberer Stand ¹⁾	links 8,1	rechts 8,6	Mitte 9,1
Unterer Stand	„ 22,3	„ 22,4	„ 21,8
Höhe	links 14,2	rechts 13,8	Mitte 12,7
	14,0		
Böschung	am Rande 31,8°		in der Mitte 29,3°
	Differenz: 2,5°.		

1) Von einem höheren Niveau gerechnet.

Wiederholt (entgegengesetzte Seite).

Oberer Stand	links 8,4	rechts 8,0	Mitte 9,0
Unterer Stand	„ 22,2	„ 22,3	„ 21,7
Höhe	links 13,8	rechts 14,3	Mitte 12,7
Böschung	14,0 am Rande 31,8° Differenz: 2,5°		in der Mitte 29,3°

Glaskugeln im Holztrog (Breite 13,5, Länge 25,0).

$$\begin{aligned}
 \text{Links: } \sigma_1 &= \arctg \frac{10,8}{25} = 23,3^\circ \\
 \text{Rechts: } \sigma_2 &= \arctg \frac{10,9}{25} = 23,5^\circ \\
 \text{Mitte: } \sigma &= \arctg \frac{10,2}{25} = 22,2^\circ
 \end{aligned}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \sigma' = 23,4^\circ \\ \sigma = 22,2^\circ \end{array}$$

Differenz: $\sigma' - \sigma = 1,2^\circ$.

Man kann sich von der Form dieser Böschungsfläche ein angenähertes Modell herstellen, indem man ein rechteckiges Cartonblatt nimmt, die schmälern Seiten ab und cd durch Wegschneiden in concave Bögen von schwacher Krümmung verwandelt und nun die Ecken a und b und, in abnehmendem Maasse, die Kantenhälften am und bn nach unten, gleichzeitig aber die Ecken c und d und die Kantenhälften cm und dn nach oben umbiegt, derart, dass die Kanten ac und bd gerade bleiben und das ganze Blatt, in bestimmter Neigung zwischen zwei verticale Wände gebracht, diese mit den entsprechenden Rändern ab und cd ihrer ganzen Länge nach berührt.

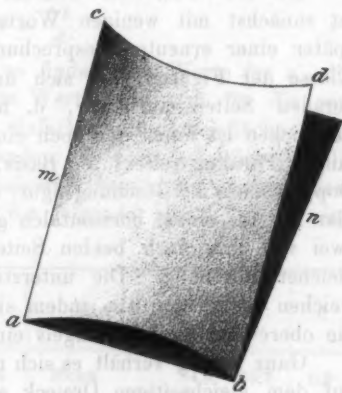


Fig. 9.

Das Wesentliche an dem in Rede stehenden Verhalten ist offenbar, dass die Böschung nach dem Rande hin grösser wird; und es ergibt sich nach den früheren Ausführungen mit Leichtigkeit, wie auch diese Erscheinung auf den Gegendruck der festen Wand, in diesem Falle der Seitenwände, zurückzuführen ist; wenn in ihrer Nähe schon Gleichgewicht vorhanden ist, rollen in der Mitte noch Teilchen ab und bewirken damit oben eine Einsenkung, unten eine Erhöhung.

In der Wirklichkeit combiniren sich nun die Randwirkungen der Quer- und der Seitenwände, und die Böschungsfläche wird in Wahrheit noch verwickelter. In noch höherem Maasse ist das der Fall bei anderen Anordnungen, z. B. bei der Anlehnung einer Pulvermasse an eine Ecke mit verticalen Wänden. Da solche Fälle überdies nichts principiell Neues liefern, soll auf sie nicht weiter eingegangen, vielmehr nun zu den freien Figuren, die sich lediglich auf einer Basis aufbauen, ohne sich seitlich irgendwo anzulehnen, übergegangen werden.

Die Pyramiden.

Der erste Fall oder vielmehr die erste Klasse von Fällen ist zunächst mit wenigen Worten zu erledigen, wird aber später einer erneuten Besprechung bedürfen. Es ist das die Klasse der Figuren, die sich auf regulären Polygonen mit geraden Seiten aufbauen, d. h. der Pyramiden. Voranzuschicken ist ihnen der noch einfachere Fall eines unendlich langen Parallelstreifens als Basis, also des unendlich langen Doppeldaches als Böschungsfigur; sie besteht, wie ohne weiteres klar ist, aus einem horizontalen geraden First oder Grat und zwei von ihm nach beiden Seiten ausgehenden Ebenen von gleicher Böschung. Die untersten Streifen beider Flächen weichen auch hier ab, indem sie steiler sind, dagegen fällt die obere Abnormität mangels einer Verticalwand hier fort.

Ganz analog verhält es sich mit der dreiseitigen Pyramide auf dem gleichseitigen Dreieck als Basis, die, wenn es ein Material mit dem Böschungswinkel $70,5^\circ$ gäbe (also ein Material mit unendlich grosser Körnerreibung, vgl. oben p. 178), ein reguläres Tetraeder darstellen würde, in Wahrheit aber stets flacher ist; die vierseitige Pyramide auf dem Quadrat als Basis,

die bei einem Böschungswinkel von $54,7^\circ$ die obere Hälfte eines regulären Octaeders darstellen würde, in Wahrheit aber auch stets flacher ist; die fünfseitige, sechseitige Pyramide etc. Die Böschungsflächen sind bei allen ihnen Ebenen, nur dass die untersten Streifen durch grössere Steilheit aus diesen Ebenen herausfallen; anders ausgedrückt, die Böschungsflächen würden, als Ebenen durchgeführt, eine Basis mit etwas grösserer Seitenlänge, als sie wirklich ist, liefern.

Im übrigen lassen sich bei diesen Pyramiden die Böschungswinkel weit exacter messen als bei der an verticale Wand angelehnten Masse, und die in der Tabelle auf p. 180 angegebenen Zahlen sind thatsächlich meist aus Messungen an Pyramiden abgeleitet.

Der Kegel.

Wir kommen nun zu der Figur, die sich über dem Kreise erhebt und die wir der Kürze halber als Kegel bezeichnen wollen, obwohl sie, wie wir sehen werden, nur in den grössten Zügen ein solcher ist.

Misst man die Höhe eines solchen Kegels und berechnet daraus die Böschung nach der Formel

$$\operatorname{tg} \sigma' = \frac{2h}{d}$$

(d Durchmesser der Basis), so findet man Werte für σ' , die deutlich kleiner sind als die Werte, die sich für die entsprechenden Stoffe bei der einfachen Böschungsfläche, dem Dach oder den Pyramiden fanden, die oben zusammengestellt sind und von nun an als *Normalwerte* σ bezeichnet werden sollen. Für diese Differenz δ giebt die folgende kleine Tabelle eine Auswahl von Zahlen.

Stoff	Böschung		δ	Stoff	Böschung		δ
	σ	σ'			σ	σ'	
Sand Nr. 1	35,8	34,4	1,4	Mohn	34,6	33,7	0,9
„ „ 4	35,2	33,9	1,3	Leinsamen	29,8	28,8	1,0
„ „ 6	35,5	34,7	0,8	Timothee	29,3	28,3	1,0

Die Differenz ist nicht erheblich, aber deutlich und ziemlich gleichförmig, im Mittel etwas über 1° .

Es kann keinem Zweifel unterliegen, welches die Ursache dieser Differenz ist. Denn nur in *einer* Hinsicht unterscheidet sich der vorliegende Fall von allen früheren, nämlich darin, dass, während bisher die Horizontalschnitte der Böschungsf lächen, die Isohypsen, stets gerade Linien waren (von den Randwirkungen abgesehen), sie beim Kegel Kreise, also nach aussen convexe Curven sind. Oder, wie man es auch ausdrücken kann: während bisher die Böschungslinien innerhalb einer Böschungsf läche einander parallel verliefen, verlaufen sie jetzt von oben nach unten divergent. Die Böschungslinien sind aber zugleich die *Abrollbahnen* der Körner, und es ist einleuchtend, dass die Abrollmöglichkeit bei divergenten Bahnen grösser ist als bei parallelen, weil der Raum zur Aufnahme der abrollenden Körner sich erweitert und die abrollenden Körner sich gegenseitig weniger hinderlich sind. Man hat also den Satz: *Die Böschung ist bei convexen Isohypsen bez. divergenten Böschungslinien kleiner als bei geraden Isohypsen bez. parallelen Böschungslinien.*

Auf die Richtigkeit der gegebenen Erklärung giebt es zwei Proben; die eine soll sogleich gemacht, die andere auf später verschoben werden.

Wenn bei convexer Isohypse die Böschung schwächer ist als bei gerader, so wird sie des weiteren desto schwächer sein müssen, je stärker convex die Isohypse ist. Die Isohypsen des Kegels sind aber Kreise mit von der Basis nach oben zunehmender Convexität (wegen des abnehmenden Radius); es folgt sofort, dass die Böschung der Gleichgewichtsfigur über dem Kreise von unten nach oben abnehmen muss, dass also die Böschungslinien selbst nicht gerade, sondern ebenfalls convex sind, und dass somit die Figur kein Kegel mit einer Spitze, sondern eine complicirtere Figur mit einer abgerundeten Kuppe ist. Diese Thatsache ist auch ohne weiteres durch den blossen Anblick zu constatiren; es hätte aber sein können, dass dies nur eine Folge der unvollkommenen Herstellungsweise der Figuren wäre, während sich nun zeigt, dass es sich um eine organische Thatsache handelt.

Es ist klar, dass es nun nicht mehr genügt, die Höhe der Figur zu messen, sondern dass diese in einem verticalen Axialschnitte vollständig auspunktirt werden muss. Diese

Arbeit musste, um die verschiedenen Einflüsse festzustellen, einmal bei verschiedenen Basisgrößen, dann aber auch bei verschiedenen Pulverarten durchgeführt werden. Es möge genügen, hier eine solche doppelte Messungsreihe in extenso anzugeben und zu sehen, zu welchen Folgerungen sie führt. Die erste Columnne (I) giebt die horizontalen Coordinaten längs eines Basisdurchmessers, die zweite (II) die Höhen; beide Reihen beziehen sich auf Mohnsamen über einem Zinkkreis von 30 cm Durchmesser als Basis, aber jede auf eine neu hergestellte Figur.

Erste Reihe.				Zweite Reihe.			
I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0,00	0,00	16,60	9,08	0,00	0,00	15,98	9,05
2,34	2,00	18,29	8,07	0,71	0,67	17,13	8,65
4,71	3,64	19,73	7,13	1,31	1,16	18,64	7,83
6,38	4,75	21,35	6,11	2,07	1,73	20,31	6,85
8,25	6,03	22,75	5,12	2,84	2,30	21,77	5,90
9,87	7,10	24,84	3,79	3,85	3,04	23,08	4,96
12,22	8,51	26,88	2,33	4,66	3,57	25,29	3,52
15,07	9,49	28,23	1,46	5,51	4,11	26,82	2,53
		29,88	0,00	6,24	4,60	27,86	1,74
				7,16	5,23	28,71	1,09
				8,39	5,97	29,87	0,00
				9,38	6,60		
				11,00	7,59		
				12,43	8,45		
				13,20	8,86		
				14,13	9,19		
				14,97	9,33		

Diese Zahlen sind in Fig. 10 graphisch dargestellt; es ist aber der absteigende Ast jeder Curve teils zur Raumersparnis, teils um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, umgeklappt, sodass er im wesentlichen mit dem aufsteigenden Aste zusammenfällt; die vier Gruppen von Werten sind durch die Zeichen \times $*$ \circ \odot angedeutet.

Um die Natur dieser Curve festzustellen, könnte man einfach sagen: eine gerade Linie ist es nicht, die nächst einfache Curve ist eine solche zweiten Grades; und da das untere Stück (von der Randwirkung abgesehen) bei genügend grosser

Basis jedenfalls nahezu geradlinig ist, kann es unter diesen nur eine Hyperbel, oder vielmehr der untere Zweig einer

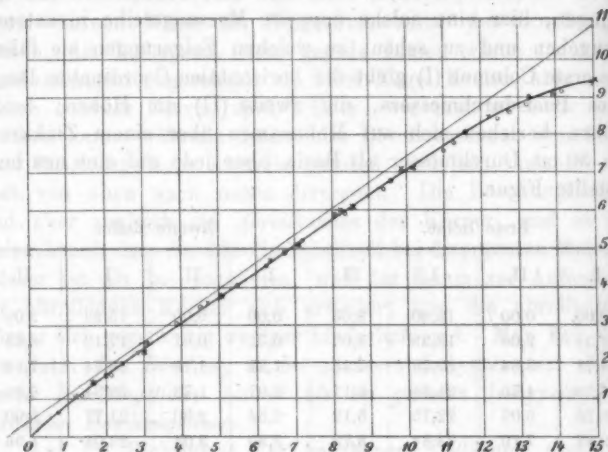


Fig. 10.

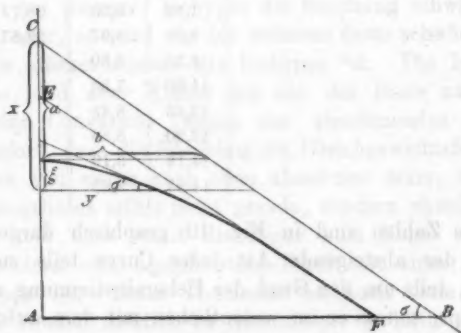


Fig. 11.

solchen sein. Man kann auch, etwas specieller, so argumentiren: In erster Näherung ist die Böschung constant, nämlich:

$$\operatorname{tg} \sigma = \frac{x}{y}$$

(Fig. 11); wegen der Convexkrümmung des Horizontalschnittes der Böschungsfläche ist aber hiervon ein Betrag abzuziehen, der desto grösser ist, einmal je kleiner x , und zweitens je kleiner y ist (denn beides vergrössert die Convexität); man erhält also (a^2 eine Constante):

$$\operatorname{tg} \sigma' = \frac{x}{y} - \frac{a^2}{xy},$$

oder

$$\operatorname{tg} \sigma' = \operatorname{tg} \sigma \cdot \frac{x^2 - a^2}{x^2};$$

das ist aber eine Form der Hyperbelgleichung; eine andere ist:

$$\operatorname{tg} \sigma' = \operatorname{tg} \sigma \cdot \frac{y^2}{b^2 + y^2},$$

und a und b sind die Halbaxen der Hyperbel. Man findet also:

Die Gleichgewichtsfigur über dem Kreise ist der über diesem Kreise liegende Teil der unteren Schale eines zweischaligen Rotationshyperboloids mit verticaler Hauptaxe und einem Axenverhältnis gleich dem Tangens der Normalböschung des Pulvers.

Um die Constanten a und b , d. h. die Halbaxen zu berechnen, genügt es, zwei Wertepaare herauszugreifen, wie sie die Curve (Fig. 10) liefert; die horizontalen Coordinaten sind dabei, um die y der gewöhnlichen Hyperbelgleichung zu liefern, von der Mittelaxe aus zu rechnen, d. h. die Zahlen der Figur sind von 15 abzuziehen; die verticalen Coordinaten sind vom Scheitel nach unten zu rechnen, d. h. von 9,41 abzuziehen, um die Scheitelabscisse ξ zu liefern, wozu dann noch die über dem Scheitel bis zum Asymptotenschnittpunkt (der idealen Kegelspitze) reichenden Strecke, d. h. die halbe Hauptaxe a zu fügen ist, um die Mittelpunktsabscisse x zu bekommen. Man erhält dann z. B. folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{(2,29 + a)^2}{a^2} - \frac{5^2}{b^2} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{(5,62 + a)^2}{a^2} - \frac{10^2}{b^2} = 1,$$

und aus ihnen:

$$a = 1,50 \qquad b = 2,16,$$

und endlich:

$$\sigma = \operatorname{arctg} \frac{a}{b} = 34,7^\circ.$$

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Curve, sowie die successiven Böschungen σ' in Schichten von je 1 cm zeigt folgende Tabelle:

y	ξ beobachtet	ξ berechnet	d	σ'
0	0,00	0,00	0,00	8,0°
1	0,14	0,15	+ 0,01	
2	0,52	0,54	+ 0,02	
3	1,09	1,07	- 0,02	29,7
4	1,67	1,66	- 0,01	30,5
5	2,29	2,29	0	31,8
6	2,93	2,93	0	32,6
7	3,59	3,59	0	
8	4,24	4,26	+ 0,02	
9	4,93	4,93	0	34,3
10	5,62	5,62	0	
11	6,26	6,29	+ 0,03	
12	6,97	6,97	0	37,6
13	7,70	7,66	- 0,04	
14	8,47	8,34	- 0,13	
15	9,41	9,03	- 0,38	43,2

Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene, nur in den beiden untersten Centimeterschichten macht sich die uns schon bekannte Randwirkung durch steilere Böschung bemerklich; in der Basis selbst ist die Böschung ungefähr 47°.

Als charakteristischste Constanten für die Natur des Kegels wird man die Böschung σ und die Halbaxe a anzugeben haben; letztere ist nämlich einfach die Tiefe der wirklichen abgerundeten Kuppe unter der idealen Kegelspitze, die Ab-
 rundung, wie wir kurz sagen wollen. Allerdings hat dieser ideale Kegel ACB eine etwas grössere Basis als die wirkliche Figur, weil die Asymptoten die Curve in der Basis noch nicht berühren (Fig. 11), und man könnte daher als Idealkegel vielleicht besser den die Figur in der Basis berührenden Kegel $A'EF$ bezeichnen, der eine tiefer liegende Spitze und auch eine ein wenig sanftere Böschung hat; er ist aber mathematisch nicht so einfach zu definiren und wegen der Randwirkung, durch welche die Curve unten modificirt wird, nicht genau zu messen, es möge daher bei dem Asymptotenkegel als Vergleichskegel verbleiben.

Durch *Böschung* und *Abrundung* ist bei gegebener Basis die Gleichgewichtsfigur vollständig bestimmt. Dass die Böschung für eine bestimmte Pulverart immer dieselbe, dagegen für verschiedene verschieden ist, wissen wir bereits; es fragt sich nun, wie sich die Abrundung in verschiedenen Fällen verhält.

Zunächst bei einem und demselben Pulver über verschiedenen grossen Basiskreisen. Hier könnte man im ersten Augen-

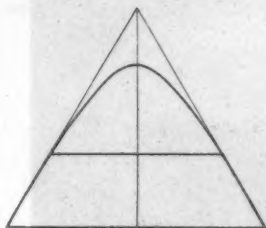


Fig. 12a.

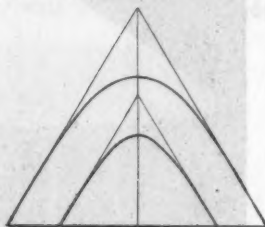


Fig. 12b.

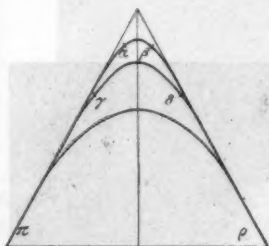


Fig. 12c.

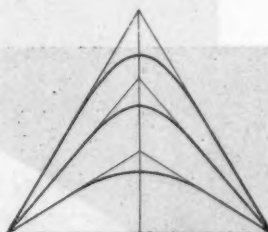


Fig. 12d.

blick auf den Gedanken kommen, es möchten alsdann ähnliche Figuren entstehen, d. h. über dem kleineren Kreise möchte sich eine in demselben Verhältnis kleinere Figur erheben, also mit derselben Böschung, aber in gleichem Verhältnis kleinerer Abrundung. Dies ist aber nicht der Fall und kann nicht der Fall sein. Es entsteht vielmehr über der kleineren Basis genau dasselbe Hyperboloid mit genau ebenso grosser Abrundung; es unterscheidet sich von dem andern nur dadurch, dass es weniger weit nach unten reicht, dass es durch die Basis an einer höheren Stelle abgeschnitten wird; es ist ein kleineres Stück ausgebildet (Fig. 12a).

Will man ähnliche Hyperboloide erhalten, so muss man Pulver benutzen, deren Korngrößen bei sonst gleichen Verhält-



Fig. 13a.

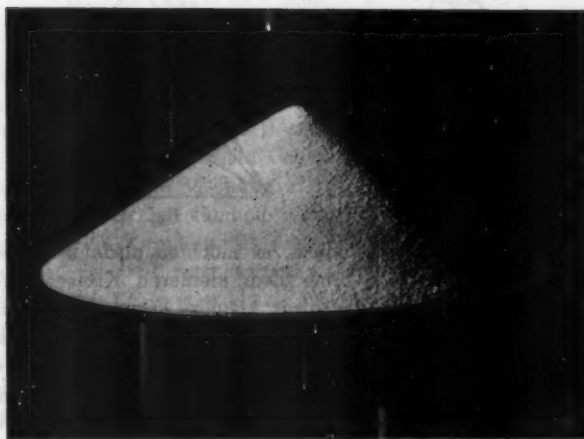


Fig. 13b.

nissen (namentlich gleichem Böschungswinkel) sich selbst wie die Basisgrößen verhalten (d. h. die Korndurchmesser wie die Basis-

dur
Ab
mis
und
Fäl

Kor
Pri
sie

Grö
weit
(Fig
spre

die
a at
ande

Sanc
schr
gege
a kl

versch

durchmesser). Es wird dann das gröbere Korn auch eine grössere Abrundung liefern, wenigstens wenn man sie in Centimetern misst; sie wird aber, in Körnerzahl gemessen, ebenso gross sein, und da auch die Basis, in Körnerzahl gemessen, in beiden Fällen gleich ist, hat man vollkommene Aehnlichkeit (Fig. 12b).

Nimmt man jetzt bei *gleicher* Basisgrösse verschiedene Korngrössen, so ändert sich an den letzten Betrachtungen im Princip nichts, man erhält auch jetzt ähnliche Hyperboloide; sie sehen nur nicht ähnlich aus, weil sie bei verschiedener



Fig. 13c.

Grösse der Abrundung nach unten hin absolut gemessen gleich weit, also verhältnismässig verschieden weit ausgebildet sind (Fig. 12c); dass sie ähnlich sind, erkennt man, wenn man entsprechende Hyperbelstücke miteinander vergleicht ($\alpha\beta$, $\gamma\delta$, $\pi\rho$).

Haben in den beiden miteinander verglichenen Fällen die Pulver endlich auch verschiedene Böschung, so wird ausser a auch σ verschieden gross, und die Hyperboloide werden einander unähnlich (Fig. 12d).

In Fig. 13a, 13b und 13c sind die Kegel für groben Sand ($\sigma = 35$, $a = 0,8$), feinen Sand ($\sigma = 35$, $a = 0,3$) und Glaschrot ($\sigma = 22$, $a = 0,5$), alle auf derselben Basis¹⁾, wiedergegeben; bei Fig. 13a sind σ und a gross, bei Fig. 13b σ gross, a klein, bei Fig. 13c beide klein.

1) In den Photogrammen sind die Dimensionen versehentlich etwas verschieden ausgefallen.

Als Zahlenbeispiele für die Werte von a und b bei verschiedenen Pulvern werden die folgenden genügen. Der Vergleich von Mohnsamen (vgl. oben) und Sand Nr. 4 ergibt:

	d	a	b
Mohnsaamen . .	0,128	1,50	2,16
Sand Nr. 4 . .	0,063	0,71	1,02

es ist also sowohl das Verhältnis der Korndurchmesser als das Verhältnis entsprechender Hyperboloidaxen nahezu 2:1. Für Glasschrot erhält man

$$a = 0,51 \quad b = 1,29,$$

also trotz des etwa gleichen Kornes wie bei Sand Nr. 4 kleinere Werte wegen der geringeren Böschung. Umgekehrt haben die benutzten Porzellankugeln sehr grosses Korn und entsprechend die grossen Werte

$$a = 2,0 \quad b = 4,4;$$

die Genauigkeit der Werte wird übrigens mit abnehmender Böschung immer geringer, weil die bei der Hyperbel bekanntlich ohnehin sehr labile Berechnung der Axen hier immer labiler wird.

Es ist übrigens klar, dass das Hyperboloid nur eine erste Annäherung darstellt, da eben infolge der Ersetzung des Kegels (Fig. 11) durch ein Hyperboloid auch die Correction wegen der Convexität der Isohypsen wieder eine andere wird; indessen ist schon dieses zweite Glied der Reihe kaum grösser als die Beobachtungsfehler.

Der Krater.

Es ist oben (p. 190) noch von einer zweiten Probe auf die Richtigkeit der Annahme, dass die Minderböschung beim Kegel eine Folge der Convexität seiner Horizontalschnitte bez. der Divergenz seiner Böschungslinien sei, gesprochen worden. Es muss nämlich alsdann auch eine *stärkere* Böschung als die normale erzielt werden können, falls es eine Gleichgewichtsfigur giebt, deren Isohypsen concav nach der Luftseite sind, deren Böschungslinien also nach unten convergiren, sodass das Abrollen der Körner nicht erleichtert, sondern sogar erschwert ist. Eine solche Figur ist der Krater, und man erhält sie im

Princip, wenn man als Basis die unendliche Horizontalebene mit einem kreisförmigen Loche benutzt; in der Praxis muss man, um die Figur nach aussen zu begrenzen, als Basis einen grossen Kreis mit einem kleineren Loch in der Mitte nehmen und auf den Rand des grossen Kreises einen cylinderförmigen Mantel von geeigneter Höhe aufsetzen. Die Sandmasse grenzt dann an diesen Mantel in einem Kreise und senkt sich von diesem allseitig bis zum Lochrande herab, sie bildet also einen kreisförmigen Krater.

Nach den Betrachtungen beim Kegel bedarf es nun keiner weiteren Erörterung, um einzusehen, wie sich hier die Verhältnisse gestalten. Unten an der Krateröffnung, wo der Horizontalschnitt (eben diese Oeffnung) am stärksten concav ist, setzt die Böschung mit einem übernormalen Werte ein, sie wird nach oben erst rasch und dann langsamer kleiner und nähert sich asymptotisch dem Normalwerte. Hieraus ergibt sich, dass in diesem dem Kegel entgegengesetzten Falle die Böschungslinien trotzdem ebenfalls convex sind (nicht concav, wie man vielleicht hätte erwarten können), und zwar deshalb, weil sich zwei Umkehrungen aufheben: beim Kegel wird die *Convexität* der Isohypsen nach oben *stärker*, beim Krater wird ihre *Concavität* nach oben *schwächer*.

Man sieht nun sofort ein, dass der verticale Axialschnitt der Figur auch hier vom Charakter der Hyperbel ist; nur liegt hier die die Zweige schneidende Axe nicht vertical, sondern horizontal, und der Schnitt stellt (Fig. 14) nicht einen ganzen Hyperbelzweig, sondern zwei Stücke je eines solchen Zweiges dar, und zwar desto näher je die ganze obere Hälfte eines solchen Zweiges, je kleiner die Oeffnung ist. Für unendlich kleine Oeffnung sind es die vollständigen oberen Hälften der Zweige; aber man sieht, da sich diese Zweige Rücken gegen Rücken berühren, zugleich ein, dass es nicht die Zweige einer und derselben, sondern Zweige zweier congruenter, aber verschieden gelegener Hyperbeln sind. Man sieht daher von dem einen der Zweige besser ganz ab, lässt die Figur durch Rotation des anderen entstehen und erhält das Resultat:

Die Gleichgewichtsfigur über einer Basis mit kreisförmiger Oeffnung ist die Rotationsfigur eines oberen Stückes eines Zweiges einer horizontal gelegenen Hyperbel um die durch das Oeffnungs-

centrum gehende Verticalaxe. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit dem oberen Teil eines einschaligen Rotationshyperboloids, ist aber kein solches.

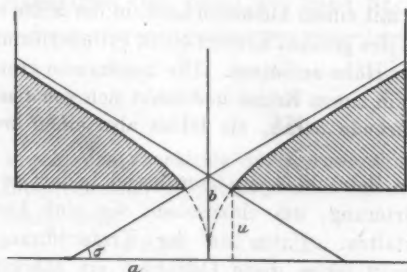


Fig. 14.

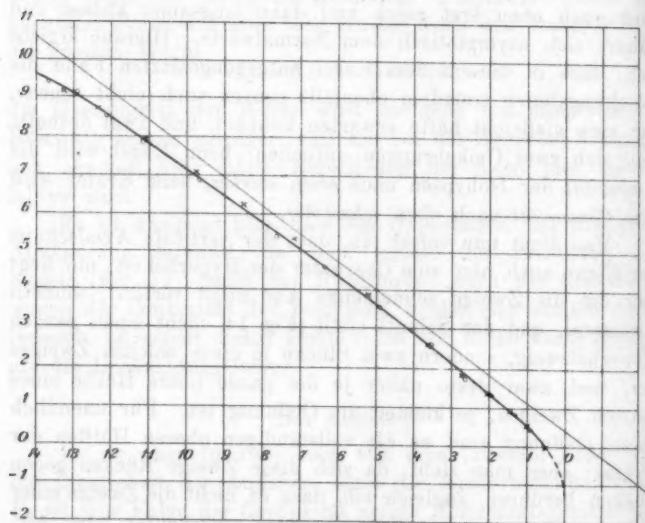


Fig. 15.

Das Axenverhältnis ist auch hier gleich dem tang des Böschungswinkels, nur mit Vertauschung der Rolle der beiden Axen, also bei gleicher Bezeichnung:

$$\sigma = \operatorname{arctg} \frac{b}{a};$$

während beim Kegel $b > a$, ist hier $a > b$. Die Böschung ist allenthalben übernormal, wird nach unten immer grösser und ist am Rande des Kraterloches desto grösser, je kleiner dieses ist; für unendlich kleines Loch wird sie 90° . In der That kann man schon bei Löchern, die noch mehrfachen Korndurchmesser haben, sehr grosse Böschungen beobachten; die Körner stauen sich eben, und keines lässt die anderen herunterfallen.

Die Berechnung der Constanten a und b ist hier noch labiler als beim Kegel, da gerade das Scheitelstück der Curve fehlt, wenn es auch durch Wahl sehr kleiner Krateröffnung verkleinert werden kann, und weil die Tiefe u des Scheitels unter der Basis als neue Unbekannte hinzukommt. Es genüge daher für dasselbe Material, auf das sich die Kegeltabellen beziehen, nämlich Mohnsamen, die zusammengeklappte Curve mit den beiderseits beobachteten Werten (\times \circ) wiederzugeben und das Endergebnis anzuführen. ξ bedeutet hier die horizontale Entfernung vom Lochcentrum, y die Höhe über der Basis; der Lochdurchmesser beträgt 1 cm, der Manteldurchmesser 28 cm.

ξ	y	σ'	
14	9,62	28,0°	
13	9,09		
12	8,51		
11	7,85		
10	7,17		
9	6,49	34,3	$u = 1,24$
8	5,81		$a = 2,40, \quad b = 1,66$
7	5,13		$\sigma = 34,7^\circ$
6	4,44		σ_0 (Böschung in der Basis)
5	3,72		ungefähr 55°
4	2,95	38,5	
3	2,16		
2	1,36		
1	0,58		
0,5	0,00		

Der Wert von σ stimmt mit dem Kegelwert genau überein, a und b sind hier etwas grösser als dort b und a , stimmen aber auch noch leidlich; am Mantelrande zeigt sich wieder die abflachende Randwirkung.

Der Ringwall.

Lässt man jetzt, unter Beibehaltung der kreisförmigen Basis mit kreisförmigem Loch in der Mitte, den Mantel fort, so erhält man eine Combination von Kegel (aussen) und Krater (innen) mit einem horizontalen, kreisförmigen Grat als Schnittlinie. Man kann diese Figur als Ringwall oder Ringdach be-

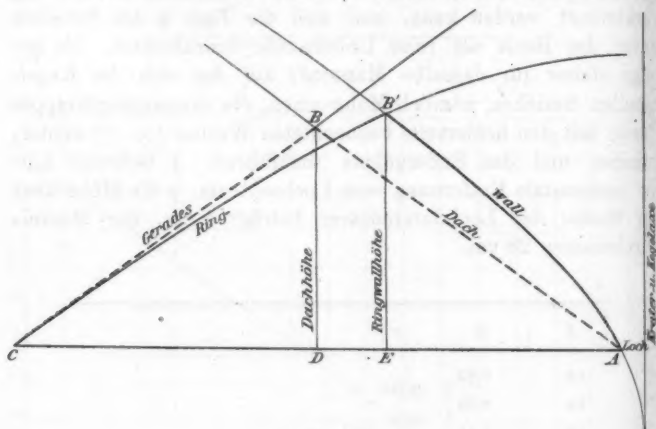


Fig. 16.

zeichnen, letztere Bezeichnung deutet an, dass die Figur aus dem geraden Dache durch Zusammenbiegen entstanden gedacht werden kann. Die bei Kegel und Krater erörterten Verhältnisse haben aber zur Folge, dass der Ringwall vom geraden Dach nicht unwesentlich abweicht. Denn während die beiden Böschungen des Daches gleich gross sind, ist beim Ringwall die innere grösser als die äussere; die Böschungslinien sind nicht wie dort gleich lang, sondern die äussere ist länger als die innere; sie sind auch nicht gerade, sondern convex, und zwar (Fig. 16) wird die äussere von unten nach oben, die innere von oben nach unten immer stärker convex; der Böschungswinkel, der schon oben am Grat nach innen

grösser ist als nach aussen, wird nach unten beiderseits immer grösser, aber aussen in abnehmendem, innen in zunehmendem Maasse; innen ist er mindestens, aussen höchstens normal. Aus dem Dachquerschnitt ABC wird daher der Wallquerschnitt $A'B'C$, und der Grat unterscheidet sich in doppelter Hinsicht von dem des geraden Daches: 1. er liegt nicht über der Mitte des Querschnittes, sondern mehr nach innen, und 2. (was wieder hiervon eine Folge ist) er ist höher gelegen; die erste Abweichung ist die stärkere.

Obgleich auch einige Ringwälle durchpunktirt worden sind, wird es sich erübrigen, Zahlenreihen und Curven hier wiederzugeben, da sie sich im wesentlichen aus den unteren Stücken von Kegel und Krater zusammensetzen. Um aber eine Anschauung von der Grösse der oben angegebenen Abweichungen vom geraden Wall zu geben, sollen einige Zahlen mitgeteilt werden, wie sie durch einfache Messung mit Cirkel und Maassstab gewonnen werden. Sie beziehen sich auf Mohnsamen und zwei verschiedene Ringe, einen kleinen mit grossem Loch und einen grossen mit kleinem Loch. R ist der Kreisradius, r der Lochradius; s_i und s_a sind die Längen der inneren und der äusseren Böschungslinien (von ihrer Krümmung abgesehen), a_i und a_a ihre Projectionen auf die Basis, σ_i und σ_a der innere und der äussere Böschungswinkel; δs , δa , $\delta \sigma$ die betreffenden Differenzen zwischen innen und aussen (die beim geraden Wall Null sein würden); h die Grathöhe, ϱ der Gratradius, δh und $\delta \varrho$ ihre (bei h positive, bei ϱ negative) Abweichung von den Werten beim geraden Dach (es ist offenbar $\delta \varrho = \frac{1}{2}(r + R) - \varrho = \frac{1}{2} \delta a$).

Kleiner Ring; $r = 2$, $R = 10$.

$s_i = 4,71$	$a_i = 3,72$	$\sigma_i = 37,3$	$h = 2,84$	$\varrho = 5,72$
$s_a = 5,16$	$a_a = 4,28$	$\sigma_a = 33,6$		
$\delta s = 0,45$	$\delta a = 0,56$	$\delta \sigma = 3,7$	$\delta h = 0,12$	$\delta \varrho = -0,28$

Grosser Ring; $r = 0,5$, $R = 15$.

$s_i = 8,34$	$a_i = 6,53$	$\sigma_i = 39,9$	$h = 5,52$	$\varrho = 7,03$
$s_a = 9,54$	$a_a = 7,97$	$\sigma_a = 34,3$		
$\delta s = 1,20$	$\delta a = 1,44$	$\delta \sigma = 5,6$	$\delta h = 0,52$	$\delta \varrho = -0,72$

Bei dem kleinen Ringe ist also σ_i übernormal, σ_a unternormal, bei dem grossen (wegen des kleinen Loches) σ_i stark übernormal, σ_a (wegen des grossen Basisradius) kaum noch unternormal. Die Längen- und Höhendifferenzen bewegen sich zwischen 1 mm und $1\frac{1}{2}$ cm. Alle diese Abweichungen sind schon durch den blossen Anblick recht gut zu constatiren und geben dem Ringwall ein bestimmtes Gepräge.

Nochmals die Pyramiden. Ihre Kanten- und Spitzenabrundung.

Wir kehren nun nochmals zu den Pyramiden zurück, um zu prüfen, ob sie wirklich Pyramiden im mathematischen Sinne des Wortes sind; von der uns schon bekannten grösseren Steilheit über der Basis (Randwirkung) ist dabei abzusehen.

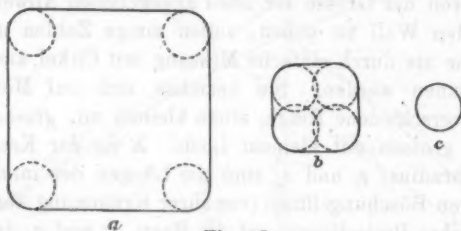


Fig. 17.

Wenn oben gesagt wurde, die Isohypsen der Pyramiden seien gerade Linien, so ist das nicht ganz richtig; denn sie sind drei, vier oder mehr in Eckpunkten aneinander stossende gerade Linien, und diese Ecken sind Stellen, an denen die Horizontalconvexität unendlich gross ist. Von jedem solchen Eckpunkte geht nicht eine, sondern es gehen von ihm zwei Abrolllinien (Linien grösster Steilheit) aus, nämlich je eine in jeder der in der Kante zusammenstossenden Flächen; und, was noch mehr besagt, diese Abrolllinien sind für jeden Kantenpunkt andere, sodass gewissermaassen jeder von diesen eine Abrollbahn ungestört für sich hat.

Nun sahen wir beim Kegel, dass, je convexer der Horizontalschnitt ist, desto geringer die Böschung wird, und dass sie für unendlich starke Convexität schliesslich Null wird. Ueberträgt man dies auf unseren Fall, so sieht man ein, dass eine scharfe Kante kein Gefälle haben kann, und dass um-

gekehrt jede scheinbare Kante, die Gefälle hat, keine scharfe Kante sein kann, sondern einen Krümmungsradius von endlichem Betrage besitzt. Verfolgt man nun die Isohypsen von unten nach oben (Fig. 17), so sieht man, dass die abgerundeten Ecken, die ungeändert bleiben, gegenüber den immer kürzer werdenden geraden Stücken immer mehr das Uebergewicht gewinnen, bis sie schliesslich, aneinanderstossend, einen Kreis bilden; die Kanten hören jetzt auf, der oberste Teil der Böschungsfigur ist (wie über dem Kreise als Basis) ein abgerundeter Kegel.

Die Gleichgewichtsfigur über dem regulären Polygon ist also eine Pyramide mit abgerundeten Kanten und abgerundeter Spitze.

Dieses theoretische Resultat wird schon durch den blossen Anblick der Pyramiden bestätigt; bei Ausschluss von Abnormitäten durch Backung, Abbruch etc. entstehen niemals scharfe Kanten und Spitzen, und es ist das nicht, wie man glauben könnte, eine Unvollkommenheit, sondern in der Natur der Sache begründet. Nur horizontale Kanten können scharf sein.

Man kann sogar noch weiter gehen und angeben, welchen Grad von Abrundung die Kanten der Pyramiden theoretisch haben müssen. Für ein bestimmtes Pulver ergibt nämlich die Gleichgewichtsfigur über dem Kreise, also das Hyperboloid, eine Beziehung zwischen Horizontalkrümmung und Böschung; in der Tabelle p. 194 ist das die Beziehung zwischen y (Radius der Isohypsen) und σ' . Andererseits entspricht bei einer regulären n -seitigen Pyramide der Flächenböschung σ eine bestimmte Kantenböschung α , gemäss den Formeln (vgl. Fig. 18)

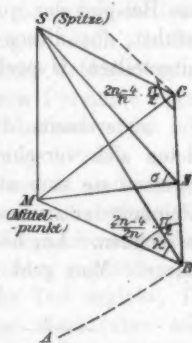


Fig. 18.

$$\operatorname{tg} \sigma = \frac{SM}{MN}, \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{SM}{MB},$$

$$MB = \frac{MN}{\sin MBN} = \frac{MN}{\sin \frac{1}{2n} (2n-4) \frac{\pi}{2}},$$

also schliesslich:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \left(\operatorname{tg} \sigma \cdot \sin \left(\frac{2n-4}{2n} \frac{\pi}{2} \right) \right);$$

für die 3-, 4-, 5- und 6-seitige Pyramide wird z. B.

$$\alpha_3 = \arctg(\sin 30^\circ \cdot \operatorname{tg} \sigma_3), \quad \alpha_4 = \arctg(\sin 45^\circ \cdot \operatorname{tg} \sigma_4),$$

$$\alpha_5 = \arctg(\sin 54^\circ \cdot \operatorname{tg} \sigma_5), \quad \alpha_6 = \arctg(\sin 60^\circ \cdot \operatorname{tg} \sigma_6),$$

und speciell für $\sigma = 35^\circ$ (runder Wert für Sand, Mohnsamen etc.)

$$\alpha_3 = 19,3^\circ, \quad \alpha_4 = 26,3^\circ, \quad \alpha_5 = 29,6^\circ, \quad \alpha_6 = 31,2^\circ.$$

Wenn man nun diese Böschung α mit der beim Hyperboloid in den einzelnen Höschichten gefundenen Böschung σ identificirt, so findet man ein zugehöriges y , und dieser Wert giebt den Radius der Abrundung, welche die Kanten der betreffenden Pyramide haben müssen. Relativ am schärfsten werden also die Kanten der dreiseitigen Pyramide sein, weniger die der vierseitigen etc. Bei derselben Pyramide werden ferner die Kanten desto runder sein, je grösser das Korn des Pulvers ist. Diese Schlüsse werden durch die Beobachtung vollauf bestätigt.

Um auch eine zahlenmässige Vergleichung zu geben, sei das Beispiel der quadratischen Pyramide aus Sand Nr. 4 angeführt; für dieses Material ergibt sich aus der (hier nicht mitgetheilten) Hyperbel, dass

$$\alpha = 26,3^\circ \text{ wird für } y = 0,80.$$

Um andererseits die Kantenabrundung wirklich zu messen, bieten sich verschiedene Verfahren dar; bei der Ausführung erweisen sie sich aber als recht heikel, und es ist, bei der Kleinheit der zu messenden Grösse, nur auf ungefähre Resultate zu rechnen. Am besten bewährte sich noch das folgende Verfahren. Man geht mit dem Messapparat in bestimmter Höhe

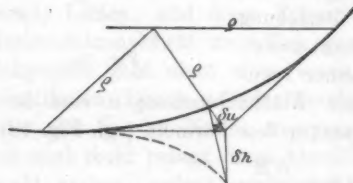


Fig. 19.

längs einer Pyramidenseite geradlinig weiter, derart, dass die Verticalspitze den Sand, solange man den Kanten nicht zu nahe kommt, eben berührt; bei der Annäherung an die Kanten findet dann die Berührung nicht mehr statt, man muss

vielmehr die Spitze mehr und mehr senken. Auf diese Weise erhält man die Grösse δh (Fig. 19); aus ihr ergibt sich zunächst die horizontale Abrundung δu nach der Formel

$$\delta u = \frac{\delta h}{\operatorname{tg} \alpha}$$

und daraus der Radius der Krümmung bei der quadratischen Pyramide nach der Formel:

$$\varrho + \delta u = \varrho \sqrt{2}, \quad \varrho = \frac{\delta u}{\sqrt{2} - 1},$$

also schliesslich:

$$\varrho = \frac{\delta h}{\operatorname{tg} \alpha (\sqrt{2} - 1)} = 0,49 \cdot \delta h.$$

Eine Messungsreihe von Kante zu Kante ergab nun z. B.

$\alpha =$	0,00	0,33	0,77	0,87 ... 6,81	6,37	6,63	6,90	7,28
$\lambda =$	-0,11	-0,05	-0,01	0,00	-0,01	-0,03	-0,06	-0,12,

im Mittel aus beiden Enden wird also $\delta h = 0,115$ und $\varrho = 0,56$. Drei ähnliche Reihen in anderer Höhe oder in anderen Flächen derselben Pyramide ergaben $\varrho = 0,66$; $0,62$; $0,55$, also alle vier im Mittel

$$\varrho = 0,60.$$

Dieser Wert stimmt zwar roh mit dem theoretischen (0,80) überein, ist aber, wie die Einzelwerte zeigen, doch deutlich kleiner; die Ursache (es wären deren mehrere denkbar) möge dahingestellt bleiben. Bei der sechsseitigen Pyramide ergab dasselbe Material etwa $\varrho = 1,6$, d. h. fast dreimal soviel.

Was andererseits die Spitzenabrundung betrifft, so ist so viel sicher, dass sie weit später oben einsetzt und viel geringer ist als beim Kegel; am geringsten natürlich wieder bei der dreiseitigen Pyramide, und es sei zum Vergleiche angeführt, dass für Mohnsamen sich hier als Höhendefect, gegenüber 1,5 beim Kegel, nur 0,3, d. h. nur der fünfte Teil ergibt; für mehrseitige Pyramiden steigt dann dieser Wert (aber sehr langsam) zu dem Kegelwerte an.

Der Polygonkrater und der Polygonringwall.

Wie die Pyramiden zum Kegel, so verhalten sich die Krater mit polygonaler Begrenzung zum gewöhnlichen Kreiskrater; nur ist hier eine doppelte Mannigfaltigkeit vorhanden, insofern sowohl die äussere als auch die innere Begrenzung, d. h. die Bodenöffnung, polygonale Gestalt haben kann. Indessen sieht man ein, dass die äussere Contur keinen wesentlichen Einfluss ausüben wird; in den Ecken des polygonalen Mantels wird sich eben der Krater weiter nach aussen und damit auch

höher hinauf erstrecken; die Isohypsen werden, wenn nur das Loch kreisförmig ist, nach wie vor Kreise sein, es werden nur nach den Ecken hin noch Bögen höherer Isohypsen vorhanden sein, die in den Kantenmitten fehlen (Fig. 20), und infolge dessen wird die Grenzlinie der Pulvermasse gegen den viereckigen Mantel aus vier ebenen, nach der Mitte der Kanten herabhängenden Curven bestehen; einige Abweichung wird nur die hier sehr verwickelte Randwirkung hervorbringen.

Eine principielle Verschiedenheit der Figur wird dagegen durch die polygonale Bodenöffnung hervorgerufen; von den Ecken des Polygons gehen Kanten, und zwar hier Hohlkanten, aus. Aber diese Kanten runden sich rasch ab, und in einiger

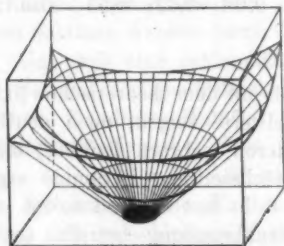


Fig. 20.

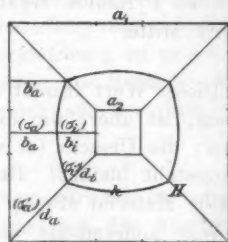


Fig. 21.

Höhe hat man wieder den Kreiskrater; bei einer quadratischen Oeffnung von 1 cm Seite sind die Hohlkanten, je nach dem Material, nur 1—2 cm weit zu verfolgen. Man sieht, dass hier ein interessanter Gegensatz zu den Pyramiden besteht: diese sind Pyramiden, aber mit abgerundeter Kuppe, die Polygonkrater sind Kreiskrater, aber mit kantigem untersten Stück.

Aehnlich wie mit dem Polygonkrater verhält es sich mit dem Polygonringwall, d. h. der Figur über einem regulären Polygon mit ähnlichem, concentrischen Polygonloch als Basis; nur tritt hier die neue Frage nach der Gestalt des Grates hinzu. Die Beobachtung zeigt sofort, dass dieser Grat aus Bögen besteht, die von ihren Mitteln nach den Enden hin sowohl nach innen als auch nach oben gebogen sind. Als Beispiel diene die Ausmessung eines quadratischen Ringwalls (Fig. 21); $a_1 = 18$, $a_2 = 6$; Sand Nr. 4. Es bedeuten b_a und b_i , d_a und d_i die Horizontalprojectionen der äusseren und inneren

Böschungslinien in den Seitenmitten bez. in den Diagonalen; h und H die Höhen der Seitenmitten bez. der Eckkuppen, b_a' den Randabstand der letzteren; σ_a und σ_i die äussere bez. innere Flächenböschung in der Seitenmitte, σ_a' und σ_i' die äussere und innere Böschung in der Diagonale; σ_a' ist eine richtige Kantenböschung, σ_i' nicht, da nach innen kaum eine Hohlkante zu sehen ist; alle Zahlen sind Mittel aus den Werten für die verschiedenen Seiten bez. Ecken.

A. Seitenmitten.

$$\begin{aligned} b_a = 2,96 \\ b_i = 3,01 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} b_a = 2,96 \\ b_i = 3,01 \end{aligned}} \right\} b_a = b_i = b = 2,99 \text{ (kein Unterschied),}$$

$$\begin{aligned} \sigma_a = 34,8 \\ \sigma_i = 34,4 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \sigma_a = 34,8 \\ \sigma_i = 34,4 \end{aligned}} \right\} \sigma_a = \sigma_i = \sigma = 34,6 \text{ (kein Unterschied [Normalböschung]),}$$

$$h = 2,06.$$

B. Ecken.

$$\begin{aligned} d_a = 5,30 \\ d_i = 3,18 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} d_a = 5,30 \\ d_i = 3,18 \end{aligned}} \right\} \delta = 2,12, \quad \begin{aligned} \sigma_a' = 25,7, \\ \sigma_i' = 38,0, \end{aligned}$$

$$H = 2,54 = h + 0,48 = 1,28 h,$$

$$b_a' = d_a \sqrt{1/2} = 3,75 = b_a + 0,76 = 1,25 b_a.$$

Wie man sieht, verhält sich fast genau $H:h = b_a':b_a$; die grössere Höhe der Eckkuppe entspricht also ihrem grösseren Randabstande. Ferner ist fast genau $\sigma_a' = \alpha$ (Kantenböschung, die zur Flächenböschung 35° bei der quadratischen Pyramide gehört, vgl. p. 206); dagegen ist $\sigma_i' = \sigma + 3,0^\circ$, letzteres also die Ueberböschung; übrigens ist diese nicht in der ganzen Eckhöhle gleich, vielmehr ist die Böschung in ihrer oberen Hälfte normal, in der unteren aber 43° (Ueberböschung 8°). — Alle diese Verhältnisse erklären sich leicht theils aus den bisher benutzten Principien, theils aus einem besser an einer späteren Figur zu erörternden Princip. Das Interesse der vorliegenden Figur liegt besonders darin, dass sie ein Beispiel von Gratcurven giebt, die in geneigten Ebenen (weder horizontal noch vertical) liegen.

Die Quadrantenquadrat-Pyramide.

Wenn wir einen Rückblick auf die bisherigen Figuren werfen, so finden wir, dass sie theils geradlinige, theils convexe Böschungslinien (seien es nun Flächen- oder Kantenböschungen)

aufweisen, aber keine concaven, und man kann die Frage aufwerfen, ob und in welchem Falle es überhaupt concave Böschungslinien geben kann, d. h. Böschungen, die von unten nach oben allmählich stärker werden. In zwei Fällen würde dies eintreten, nämlich erstens, wenn die Isohypsen von unten nach oben an Convexität abnehmen, und zweitens, wenn sie von unten nach oben an Concavität zunehmen; also in den beiden Fällen, die ausser den beiden bisher behandelten (zunehmende Convexität und abnehmende Concavität) noch möglich sind. Es ist einleuchtend, dass keiner dieser beiden Fälle rund um die ganze Figur verwirklicht sein kann, sondern stets nur auf gewisse Abhänge erstreckt sein wird; dass er ferner nur eintreten kann, wenn der Basisrand aus abwechselnd convexen und concaven Stücken besteht, und dass er alsdann immer nur für die eine dieser beiden abwechselnden Randstellen eintreten wird. Einen Fall zunehmender Concavität zu ermitteln ist mir bisher nicht gelungen; dagegen ergibt sich die Möglichkeit abnehmender Convexität aus der Erwägung, dass, wenn die Null-Isohypse abwechselnd convex und concav ist, diese Gegensätze sich nach oben hin ausgleichen werden, die Convexität also abnehmen wird (die Concavität ebenfalls). Eine solche Basisform ist ein Quadrat mit abgerundeten Ecken und nach innen geschwungenen Seiten; da die Ecken der Isohypsen nach oben hin immer runder, also von oben nach unten immer schärfer werden, erhalten wir den extremsten und zugleich allgemeinsten Fall (aus dem sich die anderen als obere Abschnitte ergeben), wenn wir die Ecken unendlich spitz nehmen; damit kommen wir auf den Fall des *Quadrantenquadrats*, d. h. des regulären, aus vier nach innen gekehrten Kreisquadranten gebildeten Vierecks.

Bei dem Quadrantenquadrat ist die Convexität der vier Ecken unendlich gross, die Kanten können also zunächst überhaupt nicht ansteigen, sondern *tangiren die Basis*, und fangen erst allmählich, in dem Maasse, wie die Isohypsenecken sich abrunden, zu steigen an, wobei sie sich eben deshalb zugleich selbst abrunden. Andererseits fängt die Flächenböschung in den Mitten der Basisquadranten übernormal an, nimmt aber in dem Maasse, wie sich die Concavität der Quadranten abflacht, ab; und wenn auf diese Weise Kantenböschung und

Flächenböschung gleich gross geworden sind, sind die Kanten verschwunden, und es folgt als oberstes Stück der Figur auch hier wieder die Hyperboloidkuppe.

Die Fig. 22a stellt die Quadrantenquadrat-Pyramide für Sand Nr. 3 dar, in Fig. 22b ist die Flächenböschung (in der Mitte der Fläche) und die Kantenböschung nach dem Ergebnis der Punktirung dargestellt, und Fig. 22c zeigt für einen Quadranten der Gleichgewichtsfigur die Gestalt der Isohypsen von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ cm Höhendifferenz; die beiden letzten Figuren beziehen sich auf Sand Nr. 4; der Abstand der Gegenecken

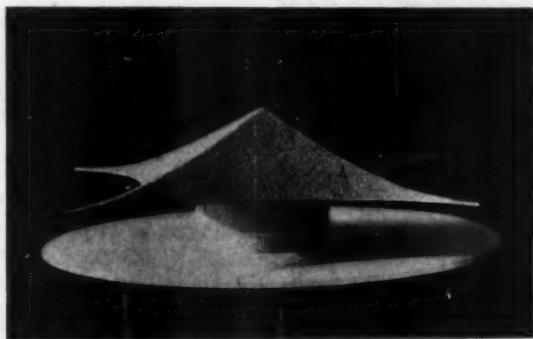


Fig. 22a.

beträgt 20 cm, also der der Nachbarecken 14,14 cm. Wie man sieht, finden sich alle Erwartungen bestätigt. Die Flächenböschung ist unten infolge der Randwirkung sehr gross, aber auch nachher noch, wegen der Concavität der Isohypsen, etwas übernormal (36—37°), erst gegen die Kuppe hin nimmt sie rasch ab; die Kantenböschung beginnt mit 0°, erreicht allmählich den Maximalwert $23\frac{1}{2}^\circ$ und nimmt dann wieder ab; ihr Mittelwert ist etwa 16° . Die Grate sind anfangs fast scharf, runden sich, entsprechend der zunehmenden Steilheit, nach oben mehr und mehr ab und verlieren sich schliesslich ganz. Schliesslich sieht man, dass die Gipfelhöhe beim Quadrantenquadrat nicht grösser ist als die bei dem in ihm enthaltenen (durch Abschneiden der Spitzen erhaltenen) geradlinigen Quadrat.

Flächenböschung und Kantenböschung. Es ist hier der Ort, um ein paar Worte über das Verhältnis der Kantenböschung zur eigentlichen Böschung, der Flächenböschung, zu sagen. Dieses Verhältnis ist insofern ein gegensätzliches, als die Böschungslinien Linien *grösster*, die Kanten aber offenbar, im Vergleich zu den von demselben Punkte ausgehenden benach-

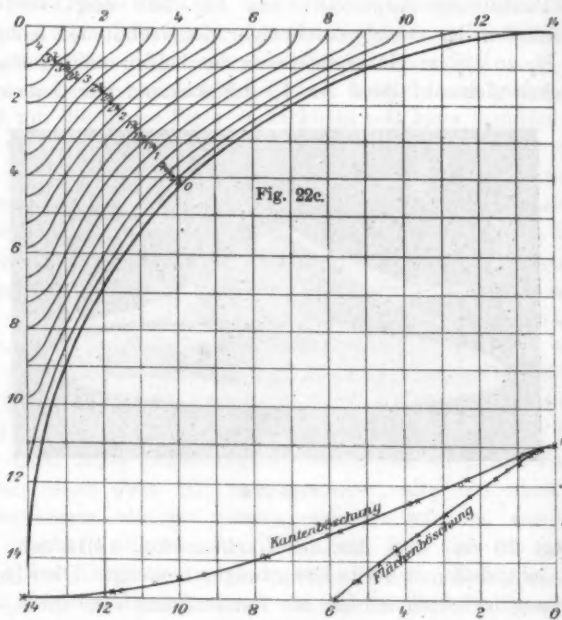


Fig. 22b.

barten Linien, Linien *kleinster* Böschung sind. Dieser Gegensatz ist indessen auf Flächen und *absolut scharfe* Kanten beschränkt; sobald letztere abgerundet sind, sind sie selbst Flächen, und die Böschungslinien in ihnen, also die den bisherigen Kanten entsprechenden Linien, sofort wieder Linien grössten Gefälles, also wahre Böschungslinien. Beim Quadrantenquadrat z. B. hat man von der Basis ausgehende wirkliche Kanten, die sich aber bald zu Flächen abrunden; benutzt man als Basis von vornherein eine der höheren Isohypsen

von Fig. 22c, so giebt es von vornherein keine Kanten, sondern nur Flächen.

Als Ergebnis dieses Abschnittes kann das folgende hingestellt werden:

Wenn die Isohypsen durchweg convex oder durchweg concav sind, nimmt die Böschung nach oben ab; bestehen sie aber aus convexen und concaven Stücken, so nimmt die Böschung an den concaven Stellen ebenfalls nach oben ab, an den convexen aber, ganz besonders aber in relativ scharfen Graten, nach oben zu. Letzteres ist der Ausnahmefall, aber der besonders interessante Fall.

Der elliptische Gratkegel.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Gleichgewichtsfigur, die sich auf der Ellipse, als der nächst dem Kreise mathematisch einfachsten Basis, aufbaut. Unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche einer Gleichgewichtsfigur eine Oberfläche von überall gleicher Böschung sei, ist diese Fläche schon vor längerer Zeit von de Saint-Venant untersucht und als Fläche vierter Ordnung befunden worden, und es sind von ihr Gyps- und Fadenmodelle hergestellt worden; sie besteht aus zwei in eigentümlichem Zusammenhange miteinander stehenden Schalen, von denen hier natürlich nur die untere in Betracht kommt, und geht für den Kreis in den Kegel über.

Wir wissen aber, dass die wirkliche Gleichgewichtsfigur von der idealen abweicht, und gerade über der Ellipse werden diese Abweichungen stellenweise sehr beträchtlich. Freilich, wenn man als Basis eine genügend grosse Ellipsenfläche wählt, deren Rand überall nur schwach convex ist, wird die Böschung (von der Randwirkung abgesehen) überall am Basisrande nahezu mit ihrem Normalwerte einsetzen; je höher man aber steigt, desto länglichere Ellipsen werden die Isohypsen, die Strecken zu beiden Seiten der Enden der kleinen Axe bleiben zwar dabei nahezu geradlinig, die Böschung hier also nahezu normal, die Strecken um die Enden der grossen Axe aber werden immer convexer und folglich wird hier die Böschung allmählich und zwar immer schneller abnehmen. Man kann sich die Sache etwa so vorstellen, als ob man eine Combination eines mittleren

Rechtecks mit zwei Halbkreisen an den Enden als Basis hätte, und kann daher schliessen, dass man als Böschungsfigur ein gerades Dach in der Mitte mit zwei Halbkugeln an den Seiten

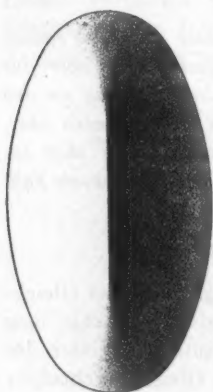


Fig. 23a.

erhalten wird; nur wird der Dachgrat, da doch das Rechteck in der Mitte etwas ausgebaucht ist, nicht ganz horizontal verlaufen, sondern von der Mitte, wo er am höchsten liegen wird, nach beiden Seiten, zuerst sehr schwach, dann allmählich stärker abfallen; er wird dabei, wie wir ebenfalls bereits wissen, in der Mitte scharf sein, mit zunehmendem Gefälle aber an Schärfe verlieren und, wie sich denken lässt, sich schliesslich beiderseits gänzlich verlieren, um den rundlichen Halbkuppen der Halbkugel Platz zu machen.

Diese Voraussicht wird durch das Experiment vollauf bestätigt; eine Ansicht von oben giebt Fig. 23a, das Ansteigen des Grates nach seiner Mitte hin lässt sie allerdings nicht erkennen. Für zwei Pulver wurde die Punktirung ganz durchgeführt und ihre Hauptresultate graphisch dargestellt; die Curven

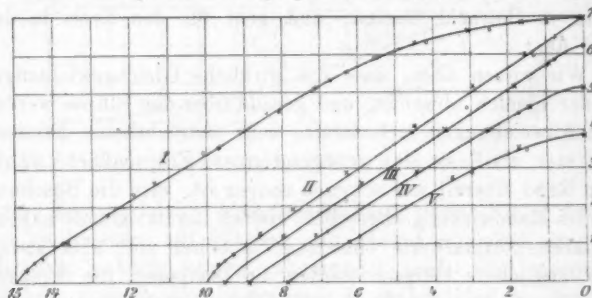


Fig. 23b.

für das eine von ihnen sind in Fig. 23b wiedergegeben. Das Material ist Sand Nr. 4 (in etwas veränderter Durchsiebung, sodass die absoluten Zahlen nicht genau stimmen), die Halb-axen sind $a = 15$, $b = 10$. Die Curve I giebt den halben

axialen Längsschnitt, II den halben axialen Querschnitt, sie beide sind also Böschungslinien; III, IV, V sind halbe Querschnitte parallel der kleinen Axe, aber in wachsendem Abstände von ihr (4,5 bez. 7 bez. 9,3 cm); sie sind keine Böschungslinien, dienen vielmehr nur zur Veranschaulichung der Querschnittsformen. Wie man sieht, ist die Curve I einem Hyperbelzweig ähnlich, eine bestimmte Stelle, wo der Grat anfängt, ist nicht sichtbar; die Curve II stellt mit ihrem Gegenstück ein gleichschenkeliges Dreieck dar, mit der Spitze in

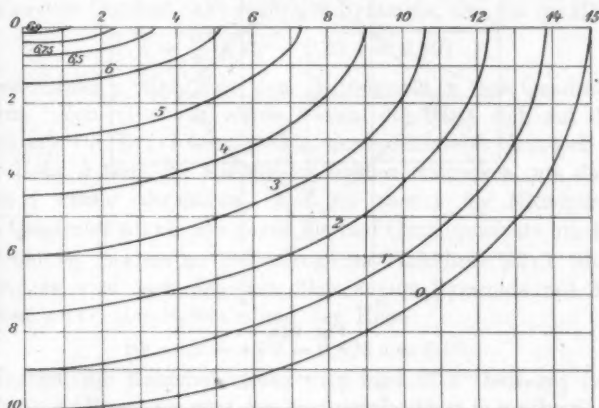


Fig. 23c.

der Mitte des Längsgrates; die anderen Curven sind Hyperbeln mit immer geringerer Neigung und immer stärker abgerundeter Kuppe. Die Steigung der Tangente gegen die Horizontale ist bei I und II ziemlich normal ($34,0^\circ$), bei III nur noch $33,4^\circ$, bei IV $32,3^\circ$, bei V $30,2^\circ$; nach oben nimmt dann die Böschung immer mehr ab; ausser bei II, wo sie constant bleibt; ganz unten zeigt sich überall die grössere Böschung infolge der Randwirkung. Endlich sind in Fig. 23c die Isohypsen von Centimeter zu Centimeter (ganz oben dichter) für einen Quadranten dargestellt.

Die Kreuzfigur und das Combinationsprincip.

Bei complicirterer Gestalt der Basis, wo eine directe Ableitung der Böschungsfigur auf Schwierigkeiten stösst, liegt es

nahe die Basis, wenn dies angeht, in einfachere Teile zu zerlegen und die ihnen entsprechenden Böschungsfiguren zu der gesuchten zu combiniren; wie letzteres zu geschehen habe, bedarf freilich der Erwägung. Die Brauchbarkeit des folgenden Gedankens ist leicht einzusehen: *Für jeden Punkt der Basis ist*

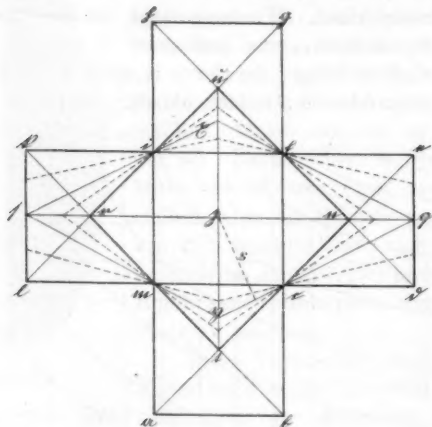


Fig. 24a.

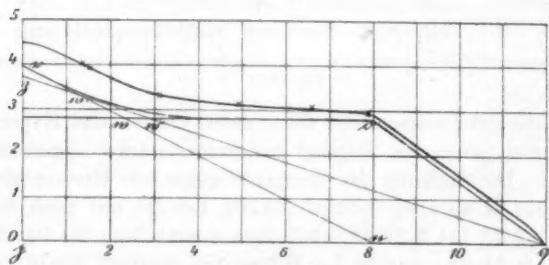


Fig. 24b.

diejenige in der Basis enthaltene Fläche zu suchen, zu der als Basis diejenige Böschungsfigur gehört, die über dem betreffenden Punkte eine grössere Höhe hat als die Böschungsfigur über irgend einer anderen in der Gesamtbasis enthaltenen Fläche; die so für alle Punkte der Basis ermittelten Höhepunkte bilden die gesuchte Gleichgewichtsfigur.

Ein sehr geeignetes Beispiel zur Prüfung dieses Satzes bietet das Fünfeckquadratenkreuz und die über ihm sich auf-

bauen:
diese
Hand
währ
auf p
Verti
diene
der C
Von
der z

diese
liegen
Rech
der I
nach
des Q
gedre
trifft;
Ecken

aufba
p. 206
Man
der I
zwise
noch
Princ
Rhomb
Horiz

und f

es ist
Gipfel
ziehen
und

bauende, in Fig. 1 bereits dargestellte Figur. Construiren wir diese Figur theoretisch nach dem Combinationsprincip an der Hand der Fig. 24a, welche die Basis $abcbefghijlm$ darstellt, während in Fig. 24b die Hälfte des axialen Verticalschnittes auf pq als Grundlinie aufgebaut werden soll; der Maassstab des Verticalschnittes ist richtig, der der Basis etwa $\frac{1}{3}$. Als Material diene Sand 4, sodass die Normalböschung 35° ist, die Seitenlänge der Quadrate sei 8 cm, also die Länge der Linie pq 12 cm. Von q aus wird sich die Figur unter 35° erheben bis zur Höhe der zu dem Quadrat $cbef$ gehörigen Pyramide, also bis zur Höhe

$$h = \frac{a}{2} \operatorname{tg} 35^\circ = 0,35 a = 2,80;$$

dieser Gipfel o wird über dem Mittelpunkt n des Quadrates liegen. Von hier aus würde, wenn die Basis sich auf das Rechteck $lmcbefij$ beschränkte, ein horizontaler Grat sich in der Höhe h über die Mitte p bis nach r erstrecken, um dann nach j wieder abzufallen. Nun ist aber p der Mittelpunkt des Quadrates $nurt$, das gegen die fünf Grundquadrate um 45° gedreht ist und sie an Seitenlänge im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ übertrifft; es wird sich demnach über p eine Pyramide mit den Ecken $nurt$, der Spitze v und der Höhe

$$pv = H = h\sqrt{2} = 0,495 a = 3,96$$

aufbauen; die Kantenböschung pnv wird $26,3^\circ$ betragen (vgl. p. 206), die Kante vn wird den horizontalen Grat in w schneiden. Man könnte also annehmen, dass die Linie $qowv$ die Contur der halben Böschungsfigur sei; es fragt sich nur, ob nicht zwischen dem Quadrat $cbef$ und dem stehenden Quadrat $nurt$ noch andere in der Basis enthaltene Flächen im Sinn unseres Princips in Betracht kommen. Eine solche Basis ist aber der Rhombus $qxiq$. Denn es ist das Lot s von p auf iq , also die Horizontalprojection der Böschungspyramide über dem Rhombus:

$$\begin{aligned} s &= \frac{3}{4} a \sin p i q = \frac{3}{4} a \sin (\operatorname{arctg} 2) \\ &= \frac{3}{4} a \sin 63,4 = 0,671 a \end{aligned}$$

und folglich die Höhe $h(\rho)$ der Rhombuspyramide:

$$h(\rho) = s \operatorname{tg} 35^\circ = 0,470 a = 3,76;$$

es ist also freilich $h(\rho) < H$, der Gipfel z liegt unter dem Gipfel v ; da aber die Kante der Rhombuspyramide nach q zu ziehen ist, schneidet sie die Kante der hohen Pyramide in w' und den horizontalen Grat in w'' , ihr Stück $w'w''$ liegt also

über jenen Linien und kommt somit für die Böschungsfigur in Betracht. Somit wäre nicht $q o w v$, sondern $q o w' w' v$ die Contur der Böschungsfigur. Aber auch diese ist es noch nicht, wie die Erwägung lehrt, dass es zwischen dem stehenden Quadrat und dem Rhombus stetige Uebergänge giebt (ebenfalls Rhomben), und dass es auch zwischen dem Rechteck $i b e f$ und dem Rhombus Uebergänge giebt (nichtreguläre Sechsecke, je eine solche Fläche ist in der Figur gestrichelt), und dass die Kanten der entsprechenden Böschungsfiguren die bisherigen Kanten in stetig sich aneinander schliessenden Punkten schneiden werden. *Die Contur der Böschungsfigur ist also die Einhüllende aller dieser Kanten.* Wie die Figur zeigt, läuft sie von o aus längere Zeit horizontal und auch vor v wieder geradlinig; sie rundet im wesentlichen nur die beiden Ecken bei w' und w'' ab.

Bisher ist zweierlei ausser acht gelassen worden: die Randwirkung bei q , und der Einfluss der Horizontalkrümmung der Isohypsen, letzterer wird sich bei der Centralpyramide geltend machen, und zwar in ihrem unteren Teil, wo noch die einspringenden Ecken $c f$ im ihren Einfluss ausüben, in böschungsteigerndem, weiter oben in böschungerniedrigendem Sinne. Ein Blick auf die starke Curve in der Figur, welche das Ergebnis des Experimentes darstellt, zeigt, wie genau die Theorie in jeder Hinsicht bestätigt wird. Die kleine Höhe h ist wirklich etwas grösser als 2,80, nämlich 2,84; die grosse ist infolge der Concavität des unteren Teiles der Isohyphen nicht 3,96, sondern 4,46; das Verhältnis H/h ist nicht $\sqrt{2} = 1,41$, sondern 1,57.

Schluss.

Von anderen Figuren, obwohl manche von ihnen noch besonderes Interesse darbieten, möge für diesmal abgesehen werden, ebenso von den zum Teil sehr merkwürdigen Nebenerscheinungen, welche bei der Herstellung und Behandlung der Figuren sich zeigen (Ueberhöhung, Rinnenbildung, Abrollen und Abgleiten, Einsinken etc.).

Die bisher gewonnenen Resultate sind im wesentlichen folgende:

1. Die normale Böschungsfläche ist eben.
2. Convexität des Horizontalschnittes ermässigt, Concavität erhöht die Böschung.

3. In der Nähe fester Wände zeigen sich bestimmte Randwirkungen.

4. Die Gleichgewichtsfigur über dem Kreis ist die untere Schale eines Rotationshyperboloids, dessen Constanten durch die des Pulvers bestimmt sind.

5. Die Figur über der Basis mit kreisförmigem Loch ist ein Krater, der durch Rotation der oberen Hälfte eines Hyperbelzweiges um die verticale Axe entsteht.

6. Die Figuren über regulären Polygonen sind Pyramiden mit abgerundeten Kanten und Spitzen.

7. Die Spitzenabrundung ist über dem Kreise am grössten, über dem Dreieck am kleinsten; auch die Kanten sind beim Dreieck relativ am schärfsten.

8. Die Spitzenabrundung ist *ceteris paribus* mit der Korngrösse proportional.

9. Die Kantenabrundung ist ausserdem desto stärker, je steiler die Kanten sind; scharf können nur horizontale Kanten sein (übrigens ist es auch bei diesen zweifelhaft).

10. Kanten sind, wenn scharf, Linien minimaler, wenn abgerundet, Linien maximaler Böschung.

11. Die Böschung nimmt, wenn sie nicht constant ist, von unten nach oben im allgemeinen ab; nur bei Kanten oder Flächenteilen vom Charakter abgerundeter Kanten kann sie nach oben zunehmen.

12. Bei complicirten Basisformen ergibt sich die Böschungsfigur durch Zerlegung der Basis in geeignete Teile und Combination der entsprechenden Figuren.

13. Die Normalböschung der benutzten Stoffe bewegt sich zwischen 21° und 36° ; sie ist desto grösser, je kleiner, je dreidimensionaler, je kantiger und eckiger, je leichter das Korn und je rauher seine Oberfläche ist.

14. Für dasselbe Pulver kann die Böschung alle beliebigen Werte zwischen 0° (Kegelhuppe) und 90° (über einer genügend kleinen Bodenöffnung) annehmen.

Alle diese Resultate ergeben sich in übereinstimmender Weise aus Theorie und Beobachtung.

Jena, Februar 1901.

(Eingegangen 3. März 1901.)

**10. Ueber den Einfluss
der Temperatur auf die Elasticität der Metalle;
von Clemens Schaefer.**

(Umgearbeitet nach der Inaugural-Dissertation.)

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle liegt bereits eine Reihe von Experimentaluntersuchungen vor¹⁾, in denen hauptsächlich die Temperaturcoefficienten des Elasticitäts- und Torsionsmoduls gemessen worden sind. Indessen lassen einerseits die Methoden zum Teil zu wünschen übrig, andererseits sind auch recht beträchtliche Fehlerquellen nicht berücksichtigt. Infolge dessen differiren die von den einzelnen Beobachtern gegebenen Werte des Temperaturcoefficienten nicht unbedeutend voneinander, sodass die Individualität des jedesmal benutzten Materiales zur Erklärung dieser Divergenz nicht mehr als ausreichend erscheint.²⁾ Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine neue Bestimmung der Temperaturcoefficienten vorgenommen, und zwar wurde — im Gegensatz zu den angeführten Publicationen — die Elasticität bei tiefen Temperaturen (Kohlensäureäthergemisch von ca. -70° C. und flüssige Luft von ca. -186° C.) untersucht.

Gemessen wurden die Temperaturcoefficienten für den Elasticitäts- und Torsionsmodul, sowie die absoluten Werte derselben; auch über Nachwirkung und Elasticitätsgrenze wurden Beobachtungen angestellt.

1) Wertheim, Pogg. Ann. Ergsbd. 2. p. 61. 1848; Kupfer, Mémoires de l'Acad. de Pétersb. 7; F. Kohlrausch u. E. H. Loomis, Pogg. Ann. 141. p. 481. 1870; Pisati, Nuov. Cim. 1—6; Miller, Sitzungsber. der Bayr. Akad. 1882; N. Katzenelsohn, Berl. Inaug. Diss. 1887; A. Bock, Wied. Ann. 52. p. 609. 1894; A. Winkelmann, Wied. Ann. 61. p. 117. 1897; P. A. Thomas, Ann. d. Phys. 1. p. 232. 1900.

2) Vgl. die treffende Kritik von N. Katzenelsohn, l. c. p. 1 ff.

I. Apparate.

In die Platte (a) eines hölzernen Dreifusses von massivem Eichenholz war ein Messingstab (b), der am Ende eine Klemm-
 vorrichtung trug, angebracht. In dieselbe wurden die zu
 untersuchenden Drähte mit dem oberen Ende eingeklemmt.
 Zu dem Zwecke waren die Drähte an beiden Enden in ein
 Ansatzstück eingelötet, welches letzteres in die
 Klemmvorrichtung geschoben und festgeschraubt werden konnte.
 Ueber das Ansatzstück am unteren Ende der
 Drähte wurde ebenfalls eine Klemmvorrichtung geschoben, die am an-
 deren Ende mit einer kreisförmigen Platte versehen war. Auf letz-
 terer wurde mit Stiften der Aluminiumcylinder (d) befestigt, in dessen
 Wandung sich mehrere Löcher befanden. Mit dem Cylinder war durch
 das Gestänge (e) die Holzplatte (f) verbunden, auf
 der an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen die Stifte (g)
 eingeschraubt waren, über welche cylindrisch geformte Ge-
 wichte geschoben werden konnten, die zur Vergrößerung des
 Trägheitsmomentes dienten. Durch die Mitte der Holzplatte
 ging ein Haken nach unten, der den kleinen Planspiegel (s)
 trug und ausserdem zum Anhängen von Gewichten zur Be-
 stimmung der Zugelasticität benutzt wurde (Fig. 1).

Zur Beobachtung der letzteren war an dem Gestänge (e)
 eine von Zeiss bezogene Mikrometerteilung auf Glas befestigt,
 die durch ein passend angebrachtes Mikroskop beobachtet
 wurde.

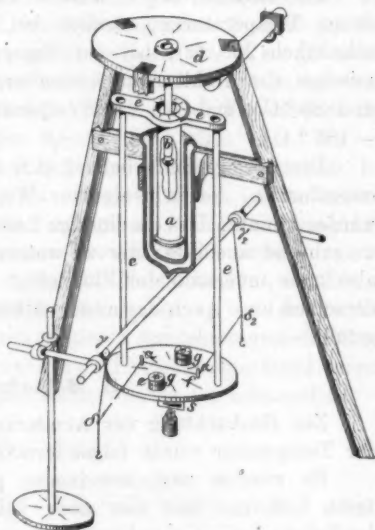


Fig. 1.

Um den ganzen Apparat innerhalb des dreifüssigen Gestelles vor Störungen durch Luftströmungen zu schützen, wurde er mit einem Hohlcyylinder aus Zinkblech umgeben (in der Figur nicht sichtbar), der mit einem Fenster zur Beobachtung des Spiegels versehen war; ausserdem war das ganze Gestell mit Pappdeckel verkleidet und die Ritzen mit Watte verstopft.

Die Beobachtungen wurden angestellt bei sehr verschiedenen Temperaturen, nämlich bei Zimmertemperatur (durchschnittlich 20°C.), bei der Temperatur eines flüssigen Gemisches von Kohlensäureschnee mit Aether (zwischen -60° und 80°C.) und bei der Temperatur der flüssigen Luft (ca. -186°C.).

Die flüssige Luft befand sich in einer Dewar'schen Vacuumflasche, die in geeigneter Weise so am Gestell befestigt werden konnte, dass die flüssige Luft den Aluminiumcylinder (d) umgab und ausfüllte; der zu untersuchende Draht befand sich also ganz innerhalb der Flüssigkeit und nahm die Temperatur derselben an. Auch das andere Kältebad wurde in die Flasche gefüllt.

II. Methoden.

Zur Beobachtung der Aenderung des Torsionsmoduls mit der Temperatur wurde folgendermaassen verfahren:

Es wurden zwei verschieden grosse Schwingungsdauern, deren Differenz nur von einer bekannten Vergrösserung (P) des Trägheitsmomentes herrührte, einmal bei Zimmertemperatur (T'_i , T_i), einmal bei der Temperatur des Kohlensäureäthergemisches oder der flüssigen Luft (T'_0 , T_0) gemessen. Es wurde zunächst durch Vorversuche festgestellt, dass die Schwingungsmethode überhaupt anwendbar war, dass nämlich das Schwingen in einer Flüssigkeit gerade so vor sich geht, wie das Schwingen in Luft. Um dies zu prüfen, wurden die verschiedenen Schwingungsdauern einmal in Luft bei Zimmertemperatur, einmal in Wasser von Zimmertemperatur beobachtet, welches an Stelle der flüssigen Luft sich in der Vacuumflasche befand. Beide Male musste sich dasselbe gleiche Resultat ergeben, wenn die Methode brauchbar sein sollte. Die einzelnen Schwingungsdauern waren zwar in beiden Fällen verschieden, da die Reibung eine

andere war; die Differenz der Quadrate der Schwingungsdauern, auf die es allein ankommt, war dieselbe. Die Brauchbarkeit der Methode war hiermit nachgewiesen.

Die Beobachtung der Schwingungsdauern selbst geschah auf folgende Weise:

Das Beobachtungsfernrohr war eingestellt auf eine Fünftel-seconden anzeigende Taschenuhr, deren Bild durch einen Spiegel in dasselbe reflectirt wurde; eine Kerzenflamme beleuchtete die Uhr. Auf den schwingenden Spiegel (*s*) des Apparates wurde ferner ein paralleles Lichtbündel so geworfen, dass man im Fernrohr das Gesichtsfeld erleuchtet hatte, wenn der Spiegel durch die Ruhelage ging. Durch Verschieben der Lampe und Verstellen des Spiegels war dies leicht zu erreichen. Die Dauer einer Schwingung wurde demnach begrenzt durch zwei Lichtblitze. Diese Methode ist im wesentlichen die von R. W. Wood angegebene.¹⁾ Die Schwingungsdauern liessen sich mit grosser Genauigkeit bestimmen.

Bedeutet nun k_t , l_t , r_t bez. den Torsionsmodul, die Länge, den Radius bei Zimmertemperatur, k_0 , l_0 , r_0 bez. desgleichen bei -186°C ., α den linearen mittleren Ausdehnungscoefficienten (nach Landolt und Börnstein), Δt die Temperaturdifferenz, P die Differenz der Trägheitsmomente, so ist bekanntlich:

$$\begin{aligned} k_t &= 2\pi \frac{Pl_t}{(T_t'^2 - T_t^2)r_t^4} \\ &= 2\pi \frac{Pl_0(1 + \alpha \Delta t)}{(T_t'^2 - T_t^2)r_0^4(1 + \alpha \Delta t)^4} \\ &= 2\pi \frac{Pl_0}{(T_t'^2 - T_t^2)r_0^4(1 + \alpha \Delta t)^3} \\ &= 2\pi \frac{Pl_0}{(T_t'^2 - T_t^2)r_0^4(1 + 3\alpha \Delta t)}; \\ k_0 &= 2\pi \frac{Pl_0}{(T_0'^2 - T_0^2)r_0^4}. \end{aligned}$$

Also beträgt die Aenderung in Procenten:

$$100 \frac{k_t - k_0}{k_t} = \frac{100 \{ (T_0'^2 - T_0^2) - (T_t'^2 - T_t^2)(1 + 3\alpha \Delta t) \}}{T_0'^2 - T_0^2}.$$

Falls dieser Ausdruck negativ wird, so bedeutet dies eine Vergrösserung des Torsionsmoduls mit abnehmender Temperatur.

1) R. W. Wood, Wied. Ann. 56. p. 171 ff. 1895.

Da es sich als wünschenswert erwies, ausser den Versuchen in flüssiger Luft auch solche in einem anderen Kältebade zu machen, wurden nach der beschriebenen Anordnung Untersuchungen in dem bereits erwähnten Gemisch von Kohlensäure und Aether angestellt. Dabei machte sich jedoch sofort der Uebelstand geltend, dass dieses Gemisch in Berührung mit Metall ausserordentlich viel lebhafter kochte als flüssige Luft, sodass die Schwingungen in einem Maasse gestört wurden, dass eine Messung völlig vereitelt wurde. Auf Anraten von Hrn. Prof. Warburg wurde deshalb zur Bestimmung der Aenderung der Torsionselasticität eine statische Methode angewendet, die im Folgenden beschrieben werden soll.

Auf der Holzplatte (f) des Apparates wurden zwei Schneiden ($\alpha \alpha$) befestigt, um welche ein Coconfaden derartig geschlungen war, dass bei Ausübung eines horizontalen Zuges auf die Enden desselben ein Drehmoment auf die Scheibe (f) und den damit verbundenen zu untersuchenden Draht ausgeübt wurde. Der Zug wurde in der Weise applicirt, dass von einem festen Gestell (β) in den Punkten (γ_1, γ_2) herabhängende Fäden (dünne Platindrähte) mit den Enden des Coconfadens verbunden wurden. Da die Entfernung $\bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2$ grösser war als der Abstand der Enden des Coconfadens, so wurden die Platindrähte aus ihrer verticalen Richtung abgelenkt, erlitten in den Verknüpfungspunkten mit dem Coconfaden ($\delta_1 \delta_2$) eine Knickung, um von diesen Punkten ab wieder lotrecht zu hängen. Wenn nun an den Enden derselben Gewichte befestigt wurden, so streben diese den Winkel φ , der durch die Knickung entstanden war, zu vergrössern, d. h. es trat eine horizontale Componente des Zuges auf, womit der gewünschte Zweck erreicht war. Diese Methode rührt her von W. Negbaur.¹⁾ Sie wurde jedoch nur verwendet, um die Aenderungen der Torsionselasticität zu bestimmen. Zur Bestimmung der absoluten Werte des Torsionsmoduls diente nach wie vor die Schwingungsmethode.

Die Theorie der Methode ist folgende:

Bezeichnen D das ausgeübte Drehmoment, h , l , r , w bez. Torsionsmodul, Länge, Radius, Ablenkung bei Zimmer-

1) W. Negbaur, Wied. Ann. 41. p. 631. 1890.

temperatur, k_0 , l_0 , r_0 , w_0 dieselben Grössen bei der tiefen Temperatur (Kohlensäureäther oder flüssige Luft)¹⁾, α den mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten, so ist bekanntlich:

$$D = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_t^4}{l_t} w_t = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_0^4 (1 + \alpha \Delta t)^4}{l_0 (1 + \alpha \Delta t)} w_t = \frac{\pi}{2} k_t \frac{r_0^4}{l_0} (1 + \alpha \Delta t)^3 w_t;$$

andererseits ebenso:

$$D = \frac{\pi}{2} k_0 w_0 \frac{r_0^4}{l_0};$$

also:

$$k_t w_t (1 + \alpha \Delta t)^3 = k_0 w_0$$

oder die procentische Aenderung:

$$100 \frac{k_t - k_0}{k_t} = 100 \frac{w_0 - w_t (1 + 3 \alpha \Delta t)}{w_0}.$$

Falls dieser Ausdruck negativ wird, bedeutet dies eine Vergrößerung des Torsionsmoduls, wenn die Temperatur abnimmt.

Zur Beobachtung der Aenderung des Elasticitätsmoduls wurde die Senkung der Mikrometertheilung beim Anhängen eines bestimmten Gewichtes ebenfalls bei den verschiedenen Temperaturen gemessen. Scheinbar erhält man hier ein sehr zusammengesetztes Resultat, indem von vornherein anzunehmen ist, dass durch die Belastung auch die Längsdimensionen des Gestänges (e) und des Aluminiumcylinders (d) sich ändern; allein es zeigte sich bei Vergleichung der Messungen unseres Apparates mit denselben Messungen an einem geprüften Apparat (den Katzenelsohn²⁾ benutzt hat), dass die dabei auftretenden Fehler innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen.

Bedeutet nun η_t , l_t , r_t , λ_t bez. den Elasticitätsmodul, die Länge, den Radius, die Verlängerung bei Zimmertemperatur, η_0 , l_0 , r_0 , λ_0 bez. desgleichen bei der tiefen Temperatur (Kohlensäureäther oder flüssige Luft), p das spannende Gewicht, Δt die Temperaturdifferenz, so ist bekanntlich:

$$\eta_t = \frac{l_t}{\lambda_t} \cdot \frac{p}{r_t^3 \pi} = \frac{l_0 (1 + \alpha \Delta t) p}{\lambda_t r_0^3 (1 + \alpha \Delta t)^3 \pi} = \frac{l_0 p}{\lambda_t r_0^3 (1 + \alpha \Delta t)^2 \pi};$$

$$\eta_0 = \frac{l_0 p}{\lambda_0 r_0^3 \pi}.$$

1) Auf welches Kältebad der Index 0 jedesmal bezogen ist, ergibt sich aus dem beigelegten Intervall Δt ; liegt dasselbe unter 100° , so bezieht sich der Index 0 auf CO_2 , anderenfalls auf flüssige Luft.

2) Nisson Katzenelsohn, Berliner Inang.-Diss. 1887.

Also beträgt die Aenderung in Procenten:

$$100 \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_t} = 100 \frac{\lambda_0 - \lambda_t (1 + \alpha \Delta t)}{\lambda_0}.$$

Wird dieser Ausdruck negativ, so bedeutet dies eine Vergrößerung des Elasticitätsmoduls mit abnehmender Temperatur.

III. Bestimmung der constanten Differenz P der Trägheitsmomente.

Die Vermehrung des Trägheitsmomentes bei den Torsionsversuchen geschieht durch Aufsetzen von cylindrischen Gewichten auf die Stifte (g). Es bedeuten nun: r_1 den äusseren, r_2 den inneren Radius des Hohlcyinders, M die Masse der beiden Hohlcyinder, R die Entfernung ihres Schwerpunktes von der Drehaxe; so ist bekanntlich:

$$P = M[(r_1^2 + r_2^2) + 2 R^2].$$

Die oben genannten vier Grössen sind für die ganze Untersuchung dieselben und sollen deshalb besonders zusammengestellt werden.

Die Grössen R , r_1 , r_2 wurden mit dem Kathetometer gemessen. Die Resultate waren folgende:

$$R = 5,008 \text{ cm,}$$

$$r_1 = 1,386 \text{ cm,}$$

$$r_2 = 0,356 \text{ cm,}$$

$$M = 125,02 \text{ g.}$$

Daraus ergab sich als Wert für die Differenz der Trägheitsmomente:

$$P = 6527,044 \text{ [g/cm}^2\text{]}.$$

IV. Beobachtungen.

Die Beobachtungen wurden angestellt mit chemisch reinem Material, mit einziger Ausnahme des Eisens, welches aber doch, nach Angabe von Hrn. Mylius aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, möglichst rein war.

Die Materialien waren folgende: Platin, Palladium (von Heraeus in Hanau), Aluminium, Silber, Gold, Zink, Blei (von C. A. F. Kahlbaum in Berlin), Nickel (von der Bern-

dorfer Metallfabrik), Kupfer (von Hesse Söhne in Frankfurt a. M.), Eisen.

Ich führe als Paradigma hier nur die Messungen am Kupfer an; die übrigen Resultate finden sich in der Tabelle am Schluss und der Dissertation angegeben.¹⁾

Kupfer (chemisch rein, bezogen von Hesse Söhne, Frankfurt a. M.).

A. Torsionselasticität.

Nr. I.

$$l_i = 150 \text{ mm,}$$

$$r_i = 0,293 \text{ mm,}$$

$$\alpha_i = 0,041698.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } w_i = 85,5 \text{ Sct.} \\ w_o = 82,8 \text{ „} \\ \Delta_i = 85^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 4,349 Proc. pro 100° C.

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } w_i = 85,5 \text{ Sct.} \\ w_o = 79,25 \text{ „} \\ \Delta_i = 206^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 4,379 Proc. pro 100° C.

$$\left. \begin{array}{l} \text{c) } T_i = 0,9756 \text{ sec} \\ T'_i = 1,630 \text{ „} \\ T_o = 0,904 \text{ „} \\ T'_o = 1,5475 \text{ „} \\ \Delta_i = 205^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 4,549 Proc. pro 100° C., also mittlere Zunahme für diesen Draht 4,425 Proc. pro 100° C.

Nr. II.

$$l_i = 15,10 \text{ cm,}$$

$$r_i = 0,2573 \text{ mm.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } w_i = 164,83 \text{ Sct.} \\ w_o = 152,5 \text{ „} \\ \Delta_i = 205^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 4,526 Proc. pro 100° C.

1) Cl. Schaefer, Bonner Inaug.-Diss. 1900.

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } w_1 = 164 \text{ Sct.} \\ w_0 = 158 \text{ „} \\ \Delta_l = 83^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 4,580 Proc. pro 100° C. , also Mittelwert für diesen Draht 4,553 Proc. pro 100° C. , also Endresultat **4,489 Proc. pro 100° C.**

B. Zugelasticität.

Nr. I.

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \lambda_t = 2 \frac{50,8}{60} \text{ T. D. }^1 \\ \lambda_0 = 1 \frac{47,5}{60} \text{ T. D.} \\ p = 0,5 \text{ kg} \\ \Delta_l = 205^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 3,635 Proc. pro 100° C.

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } \lambda_t = \frac{50,8}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = \frac{49,4}{60} \text{ T. D.} \\ p = 0,5 \text{ kg} \\ \Delta_l = 85^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus ergibt sich eine Zunahme um 3,621 Proc. pro 100° C. , also Mittelwert für diesen Draht 3,628 Proc. pro 100° C.

Nr. II.

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \lambda_t = 1 \frac{6}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = 1 \frac{1,6}{60} \text{ T. D.} \\ p = 0,5 \text{ kg} \\ \Delta_l = 205^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

Daraus folgt eine Zunahme um 3,620 Proc. pro 100° C.

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } \lambda_t = 1 \frac{6}{60} \text{ T. D.} \\ \lambda_0 = 1 \frac{3,6}{60} \text{ T. D.} \\ p = 0,5 \text{ kg} \\ \Delta_l = 80^\circ \text{ C.} \end{array} \right\} (4 \text{ Beobachtungen}).$$

1) T. D. = 1 Trommeldrehung = $\frac{1}{80} \text{ mm.}$

Daraus folgt eine Zunahme um 3,632 Proc. pro 100° C., also Mittelwert für diesen Draht 3,626 Proc. pro 100° C., also Endresultat **3,627 Proc. pro 100° C.**

C. Elastische Nachwirkung (bei der Torsion).

Die Tabelle giebt die Verschiebung des Nullpunktes während 15 Min. Nach Ablauf dieser Zeit war die Ablenkung constant geworden. In flüssiger Luft konnte keine Nachwirkung beobachtet werden.

Zeit in Minuten	Ablenkung in Sct.	Zeit in Minuten	Ablenkung in Sct.
1	0,8	8	1,3
2	0,5	9	1,3
3	0,5	10	1,4
4	0,8	11	1,4
5	0,8	12	1,6
6	1,2	13	1,6
7	1,2	14	1,6 ¹⁾

D. Elasticitätsgrenze.

Eine permanente Torsion trat auf bei Zimmertemperatur nach Ablenkung um 231,6 Sct. Bei der Temperatur der flüssigen Luft bei Ablenkung um 313,6 Sct.

E. Absolute Messungen.

Nr. I.

Aus den vorhandenen Daten ergab sich

$$k_t = 3945 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9823 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

Nr. II.

$$T_t = 1,4265 \text{ sec.}$$

$$T'_t = 2,375 \text{ sec.}$$

1) Die elastische Nachwirkung betrug etwa $\frac{1}{4}$ Proc. der momentanen Ablenkung.

Daraus berechnet sich

$$k_t = 3990 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9935 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

Also Mittelwerte

$$k_t = 3967 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\eta_t = 9879 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2},$$

$$\mu_t = 0,245.$$

V. Resultate.¹⁾

I. Die Elasticitätsverhältnisse sind von der Temperatur alle mehr oder weniger abhängig, und zwar lassen sich sowohl der Elasticitäts- als auch der Torsionsmodul im allgemeinen darstellen als eine lineare Function der Temperatur:

$$\eta_t = \eta_{20} (1 - \alpha [t - 20]),$$

$$k_t = k_{20} (1 - \beta [t - 20]).$$

Diese Gleichungen gelten ausnahmslos für alle untersuchten Metalle in dem Intervall von -186°C. bis $+20^\circ \text{C.}$ Dies folgt aus der Gleichheit der auf 100° Temperaturdifferenz reducirten procentigen Aenderungen, während die Beobachtungen, wie aus der Darstellung ersichtlich, sich über zwei verschieden grosse Intervalle ($+20^\circ$ bis -186° und $+20^\circ$ bis -70°) erstrecken. Eine andere Frage ist natürlich die, ob die gefundenen Formeln eine weitgehende Extrapolation gestatten.

II. Bei allen Metallen ergab sich das schon von Katzenelson gefundene Resultat, dass der Temperaturcoefficient für den Torsionsmodul grösser ist als für den Elasticitätsmodul. Dementsprechend nimmt die Grösse μ mit wachsender Temperatur zu und nähert sich ihrem oberen Grenzwerte $\frac{1}{2}$.

1) Im Auszuge mitgeteilt in den Verhandl. der Deutschen Physik. Gesellsch. 2. p. 122 ff. 1900.

III. Die Grösse der Temperaturcoefficienten der beiden Moduln ist wesentlich abhängig von der Grösse des thermischen Ausdehnungscoefficienten und von der Schmelztemperatur. Je grösser der Ausdehnungscoefficient, je niedriger die Schmelztemperatur, desto grösser der Temperaturcoefficient. Eine Ausnahme macht allein Gold, wahrscheinlich, weil alle Messungen mit Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ausgeführt werden mussten.

Die Verhältnisse werden anschaulich illustriert durch die graphische Darstellung, Fig. 2, in der die Abscissen die Schmelz-

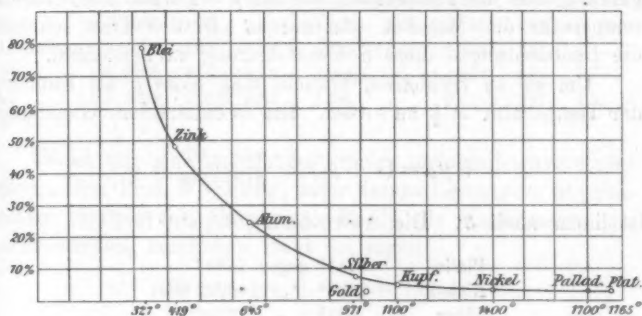


Fig. 2.

temperaturen, die Ordinaten die Temperaturcoefficienten für den Torsionsmodul bedeuten.

Auch dies Resultat stimmt mit dem von Katzenelsohn gefundenen genau überein.

IV. Die elastische Nachwirkung zeigte bei den Metallen, bei denen sie stark auftritt, nämlich bei Aluminium, Silber, Kupfer, bei Zimmertemperatur im wesentlichen denselben Gang. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war sie bei allen Metallen verschwunden.

V. Die Elasticitätsgrenze wird bei allen Metallen durch Temperaturerniedrigung heraufgesetzt.

VI. Die Poisson'sche Constante μ steht bekanntlich mit dem Elasticitätsmodul η und dem Torsionsmodul k in folgender Verbindung:

$$1 + \mu = \frac{\eta}{2k}.$$

Mithin ist durch die Abhängigkeit von η und k von der Temperatur auch μ als Function derselben gegeben. Man erhält durch Einsetzen der Werte:

$$1 + \mu_t = (1 + \mu_{20}) \frac{1 - \alpha(t - 20)}{1 - \beta(t - 20)}.$$

Wie schon vorhin bemerkt, nimmt μ mit der Temperatur zu, und es liegt die Frage nahe, bei welcher Temperatur μ seinen oberen Grenzwert $\frac{1}{2}$ erreicht.

Aus verschiedenen Gründen wird man auf die Vermutung geführt, dass die Temperatur, bei der $\mu = \frac{1}{2}$ wird, die Schmelztemperatur des Metalles sein müsse. In der That scheinen die Beobachtungen diese Schlussfolgerung zu bestätigen.

Um sie zu verificiren, braucht man bloss μ als Function der Temperatur $= \frac{1}{2}$ zu setzen. Die so entstandene Gleichung:

$$1 + \mu_{\vartheta} = (1 + \mu_0) \frac{1 - \alpha(\vartheta - 20)}{1 - \beta(\vartheta - 20)} = \frac{3}{2}$$

ist linear nach ϑ . Die Ausrechnung ergibt für:

Platin	1741°	gegen	1765°
Nickel	1391°	„	1400° (ca.)
Silber	990°	„	970°
Kupfer	1169°	„	1100° (ca.)
Palladium	1724°	„	1600° (ca.)
Eisen	1470°	„	1500° (ca.)

Für die Metalle Aluminium, Zink und Blei versagt die Formel; denn sie gilt offenbar nur so lange als die Ungleichung besteht:

$$1 > \beta(t - 20);$$

setzt man hier t der Reihe nach gleich den Schmelztemperaturen der genannten Metalle, so ist die Ungleichung nicht mehr erfüllt. Man darf also offenbar die nur für das Intervall von -186° bis $+20^\circ$ C. geprüften Formeln nicht extrapoliren, während dies bei den Metallen von kleinem Ausdehnungs- und Temperaturcoefficienten gestattet zu sein scheint. Im übrigen darf man aus dieser — immerhin befriedigenden — Uebereinstimmung wohl noch keine bestimmten Schlüsse ziehen.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate zusammen:

Material	Thermischer Ausdehnungs- coefficient	Torsions- modul k	Δk in Proc. pro 100° C.	Elasticitäts- modul η	$\Delta \eta$ in Proc. pro 100° C.	μ	Schmelz- temperatur	
							beob.	ber.
Platin	0,0,907	6593,6	1,78	16029	0,782	0,215	1755°	1741°
Palladium	0,0,1104	4613,7	2,696	11284	1,979	0,223	1600 ca.	1724
Eisen	0,0,1113	7337	3,085	18347	2,250	0,247	1500	1470
Nickel	0,0,1279	9518	3,280	23544	2,463	0,2395	1400 ca.	1391
Gold	0,0,1454	—	3,014	—	—	—	1070	—
Kupfer	0,0,1698	3967	4,489	9897	3,627	0,245	1100 ca.	1169
Silber	0,0,1900	2467	8,209	5897	7,65	0,195	970	990
Aluminium	0,0,2336	2329	24,72	6330	21,32	0,359	645	—
Zink	0,0,2905	1614,4	48,37	4296,5	—	0,331	619	—
Blei	0,0,2948	550,2	78,67	1493	—	0,4313	327	—

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Warburg, unter dessen Leitung im physikalischen Institut der Universität Berlin die Experimente gemacht wurden, herzlichen Dank zu sagen.

(Eingegangen 21. Februar 1901.)

11. *Bemerkungen zu dem Aufsatz
des Hrn. Th. Middel: „Deformation durch Er-
wärmung als Ursache für die thermische Ver-
änderung der Empfindlichkeit von Waagen“¹⁾;
von W. Felgentraeger.*

In dem oben genannten Aufsätze veröffentlicht Hr. Middel Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Gestalt des Waagebalkens, den die Herren Richarz und Krigar-Menzel bei ihrer Arbeit²⁾ über die mittlere Dichte der Erde benutzt haben.

Obwohl es nun von vornherein nicht unwahrscheinlich ist, dass aus mehreren Stücken zusammengeschaubte Waagebalken³⁾ infolge verschiedener Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Teile bei Temperaturänderungen Verzerrungen erfahren, so liegt doch für die von den Herren Richarz und Krigar-Menzel beobachtete Abnahme der Empfindlichkeit bei steigender Temperatur eine andere Erklärung viel näher, die auf der ungleichen Ausdehnung der Stahlschneiden gegen den Messingbalken beruht.

Es sei⁴⁾ α ($7 \cdot 10^{-6}$) die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien h , (10 mm) die Höhe der Mittel-, h' (7 mm) die einer Endschneide; die Masse des Balkens sei M (750 g), die der an den Endschnitten hängen-

1) Vgl. Th. Middel, Ann. d. Phys. 2. p. 115. 1900; Inaug.-Diss. Greifswald 1900.

2) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1898, Anhang.

3) Es ist natürlich vorausgesetzt, dass die Versuche des Hrn. Middel sich auf denjenigen Zustand des Balkens (mit aufgeschraubter Versteifung) beziehen, in welchem die Empfindlichkeitsbestimmungen gemacht sind, obwohl Fig. 2 und teilweise auch der Text der Dissertation dem zu widersprechen scheinen.

4) α ist nach den Substanzen angenommen, h und h' sind der Zeichnung in den Abhandl. d. Berl. Akad. entnommen, M und M' nur geschätzt und zwar so, dass $M + M' = 4000$ g ist (F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, l. c. p. 39).

den Last M' (3250 g), endlich bezeichne g die Beschleunigung durch die Schwere. Dann nimmt das statische Moment des Balkens zu um

$$g \cdot \alpha \cdot [h M + (h + h') M'] \Delta T = g \cdot 0,489 \text{ (mm, g)} \Delta T,$$

wenn die Temperatur um ΔT (Celsiusgrade) steigt.

Für das Beobachtungsintervall von 5° — 12° macht das

$$g \cdot 3,07 \text{ (mm, g)},$$

also fast 8 Proc. des $g \cdot 40$ (mm, g) betragenden gesamten statischen Momentes aus. Direct beobachtet waren 10 Proc. etwa, sodass die Uebereinstimmung in anbeacht der vielen näherungsweise richtigen Annahmen eine gute ist.

Dass übrigens aus den Beobachtungen des Hrn. Middel, da sie in einem ganz anderen Temperaturbereich (12° — 75°) als die Empfindlichkeitsbestimmungen (5° — 12°) liegen, mit Sicherheit nichts entnommen werden kann, erhellt am deutlichsten daraus, dass von den sechs aus einer grossen Anzahl ausgewählten Beobachtungsreihen, welche in der Dissertation angegeben sind, vier in dem Intervall von 35° — 45° bez. 40° — 50° eine Formänderung im umgekehrten Sinne aufweisen, wie in den tiefer gelegenen Temperaturen. Dass quantitativ aus den Zahlen nichts gefolgert werden kann, giebt Hr. Middel selbst zu.

Auffallend ist noch besonders, dass der Balken nach öfterem Erwärmen auf 75° seine Eigenschaft, sich bei Temperaturwechsel zu krümmen, verloren hat, während dieselbe durch 24 stündige Erhitzung¹⁾ auf 100° nicht vernichtet ist.

Friedenau-Berlin, Februar 1901.

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, l. c. p. 22 u. 23.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

**12. Flüssige Krystalle, Entgegnung auf
die Bemerkungen des Hrn. G. Tammann;
von O. Lehmann.**

G. Tammann¹⁾ ist der Ansicht, die Beobachtungen von F. Reinitzer und L. Gattermann über die Entstehung trüber Flüssigkeiten durch Schmelzen klarer Krystalle liessen sich dadurch erklären, dass die fraglichen Krystalle beim Erhitzen in ein Gemenge zweier flüssiger Phasen zerfallen, von welchen die eine in Form feinsten Tröpfchen in der anderen suspendirt ist.

Ein solches Zerfallen wäre denkbar. Ich selbst habe eine Menge von Beobachtungen über das analoge Zerfallen klarer Krystalle in eine feste und eine flüssige Phase gemacht. So bildet sich beispielsweise aus einem wasserhaltigen Krystall von Kobaltchlorür oder Eisenchlorür beim Erhitzen eine trübe Flüssigkeit, deren Trübung bedingt ist durch sehr kleine Kryställchen eines wasserärmeren Salzes. Beim Abkühlen bilden sich die früheren klaren Krystalle wieder zurück.²⁾

Bei fortgesetztem Erhitzen wird die trübe Flüssigkeit infolge Auflösung der Kryställchen des wasserärmeren Salzes klar, beim Abkühlen kann die Trübung infolge Neubildung derselben aufs neue auftreten.

Ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei manchen Mischkrystallen, wofür in meinem Buche über Molecularphysik p. 430 ff., sowie p. 746 ff. Beispiele gegeben sind.

Lägen keine weiteren Thatssachen vor, als die von Reinitzer und Gattermann beobachtete Entstehung trüber Schmelzen und das Klarwerden derselben beim Erhitzen, sowie die Rückbildung der trüben Schmelzen und schliesslich der klaren Krystalle beim Erkalten, so könnte man allerdings im Zweifel sein, ob nicht Tammann's Ansicht zutreffen könnte; obschon in den genannten Fällen, insbesondere beim Ueber-

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. p. 102. 1877.

gang der durch Kryställchen getrübbten Flüssigkeit in die klare (da es sich um zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur handelt, nicht Umwandlung in eine enantiotrope Modification) naturgemäss die Uebergangspunkte keine so scharfen sind, wie sie bei den in Frage stehenden doppeltbrechenden Flüssigkeiten beobachtet werden.

Die Gründe, welche mich veranlasst haben, den Begriff der flüssigen Krystalle einzuführen, sind in einer Menge von mir selbst gemachter Beobachtungen zu suchen, die ich vor einigen Monaten übersichtlich zusammengestellt habe.¹⁾ Hr. Tammann scheint dies entgangen zu sein, da er die fragliche Arbeit nicht erwähnt. Obschon nun ein Hinweis hierauf genügen könnte, möchte ich doch die Bemerkungen Tammann's nicht ganz unerwidert lassen.

1. Dass die trübe Flüssigkeit nicht ein Gemisch zweier Flüssigkeiten sein kann, folgt daraus, dass die doppeltbrechenden Tropfen in der klaren Flüssigkeit Oberflächenspannung zeigen. Die durch kleine Kryställchen von Eisenchlorür getrübbte Lösung beispielsweise kann in der klaren Lösung keinen Tropfen bilden, der die Erscheinungen der Oberflächenspannung zeigt.

2. Dass nicht Tröpfchen einer zweiten Flüssigkeit die Doppelbrechung bedingen, geht daraus hervor, dass, wie schon Tammann selbst bemerkt, deutliche Auslöschungsrichtungen vorhanden sind.

3. Dass nicht, wie Tammann anzunehmen scheint, diese Auslöschungsrichtungen bedingt sind durch neben den Tröpfchen an den Glasflächen ausgeschiedene Kryställchen einer dritten Substanz (was mir überhaupt nicht verständlich ist, insofern, auch wenn die Kryställchen sich in Dunkelstellung befinden, die Tröpfchen eine Aufhellung des Gesichtsfeldes bedingen müssten), ist mit Sicherheit daraus zu schliessen, dass der durch die Interferenzfarbe (Untersuchung mit Spectroskop und Gypskeil) sich kundgebende Gangunterschied der durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen der *Schichtdicke* der doppeltbrechenden Flüssigkeit *proportional* ist.

4. Dass beim Verschieben des Deckglases sich die Verteilung der hellen und dunkeln Felder nicht ändert, erklärt

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 649. 1900.

sich durch das Haften der dem Glase anliegenden Molecüle an der Glasfläche, nach welchen sich die übrigen orientiren.

5. Dass auch bei heftiger Bewegung der Flüssigkeit keine erhebliche Störung der Doppelbrechung erzeugt wird, findet seine Erklärung darin, dass die gestörte Molecularanordnung sich fast momentan wiederherstellt. Man kann dies z. B. beobachten bei Störung der Molecularanordnung durch ein magnetisches Feld. Beim Verschwinden desselben kehren die Molecüle sofort *ohne messbare Zeitdauer* in die frühere Anordnung zurück.

6. Dass die Grenze zwischen doppeltbrechender und klarer Flüssigkeit keine Zacken zeigt, wie sie ein an eine Flüssigkeit angrenzendes Aggregat von Krystallen infolge der „vectoriellen Natur der Geschwindigkeit des Wachsens“ zeigen muss, ist dadurch bedingt, dass die Gestalt der krystallinischen Flüssigkeit lediglich durch die Oberflächenspannung bedingt wird und eine sich bildende Unebenheit sofort wieder durch diese beseitigt wird. Nur bei „fliessenden“ (nicht „flüssigen“) Krystallen, welche eine Spur Verschiebungselasticität zeigen, d. h. bereits zu den festen Körpern zu rechnen sind, zeigen sich unrunde oder eckige Tropfen.

7. Dass der Reinigungsprocess, dem Tammann die Substanzen unterzogen hat, indem er sie unter einem Druck von 2—4 mm bei 170—180° 20 Stunden lang destillirte, in Wirklichkeit eine Verunreinigung bewirkte, indem sich vermutlich infolge der langdauernden Erhitzung ein leichter flüchtiges Zersetzungsproduct bildete, dürfte leicht nachzuweisen sein dadurch, dass bei Vermischung der angeblich äusserst reinen Substanz mit der braunen Substanz, von welcher sie durch Destillation befreit worden sein soll, nicht wieder die ursprüngliche, doppeltbrechende Flüssigkeit bildende Substanz entsteht. Jedenfalls müsste Tammann diese Probe auf die Richtigkeit seines Verfahrens anstellen, wenn die aus dem Verhalten der angeblich reinen Krystalle gezogenen Schlüsse Anspruch auf Beachtung haben sollten.

8. Die trübe Schmelze des Cholesterylbenzoats habe ich nie zu den flüssigen Krystallen gerechnet, sondern zu den sehr weichen festen Krystallen, die so weich sind, dass sie infolge ihres Gewichtes fliessen können wie eine gewöhn-

liche Flüssigkeit und deshalb „fließende“ Krystalle genannt wurden.

9. Wie sich die „hellen Stellen auf dunklem Grunde“ und die scheinbaren Sphärokrystalle in isotroper Flüssigkeit bei Cholesterylbenzoat erklären, habe ich bereits in meiner letzten oben citirten Arbeit dargelegt. Eine ausführlichere Beschreibung wird in einer grösseren Publication gegeben werden, die in Vorbereitung ist.¹⁾

1) Zu meinem Bedauern bin ich in diesem Jahre verhindert, mich mit der Angelegenheit zu beschäftigen, hoffe aber im nächsten Jahre hierzu Zeit zu finden.

(Eingegangen 25. Februar 1901.)

**13. Ueber die Verteilung
der Elektrizität auf dem Ellipsoid;
von G. Jäger.**

Unter obigem Titel erschien eine Abhandlung von Hrn. H. Dörrie in diesen Annalen.¹⁾ Ich erlaube mir, darauf hinzuweisen, dass denselben Gang, die Verteilung der Elektrizität auf einem Ellipsoid zu berechnen, schon J. Stefan in seiner Abhandlung „Ueber das Gleichgewicht der Elektrizität auf einer Scheibe und einem Ellipsoid“²⁾ eingeschlagen hat.

Wien, den 11. März 1901.

1) H. Dörrie, Ann. d. Phys. **4.** p. 688. 1901.

2) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **101.** p. 1583—1588. 1892; Fortschr. d. Math. **24.** p. 1047—1049. 1892.

(Eingegangen 12. März 1901.)

rn.
auf
ek-
in
tät

01.

